T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS XI
ORSAY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Mohamed EL MADDARSI

L'étude des sections efficaces différentielles élastique et d'attachement électronique du système H Cs.

Soutenue le 16 Mars 1982, devant la Commission d'Examen

M.	J. BAUDON	Président
MM.	A. SALIN	Rapporteur
	J. BAUCHE	Examinateurs
	C. MANUS	
	A. VALANCE	
	P. PRADEL	
	G. WATEL	

T H E S E

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS XI
ORSAY

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Mohamed EL MADDARSI

L'étude des sections efficaces différentielles élastique et d'attachement électronique du système H Cs.

Soutenue le 16 Mars 1982, devant la Commission d'Examen

M.	J. BAUDON	Président
MM.	A. SALIN	Rapporteur
	J. BAUCHE C. MANUS A. VALANCE P. PRADEL G. WATEL	Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier Monsieur J. BAUDON, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury de cette thèse.

Je remercie très vivement Messieurs A. SALIN et J. BAUCHE qui ont bien voulu faire partie du jury.

J'exprime ma profonde reconnaissance à Monsieur C.MANUS, Chef du Service de Physique des Atomes et des Surfaces du Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, qui m'a permis de réaliser cette thèse dans son laboratoire et qui en a suivi avec attention tous les développements.

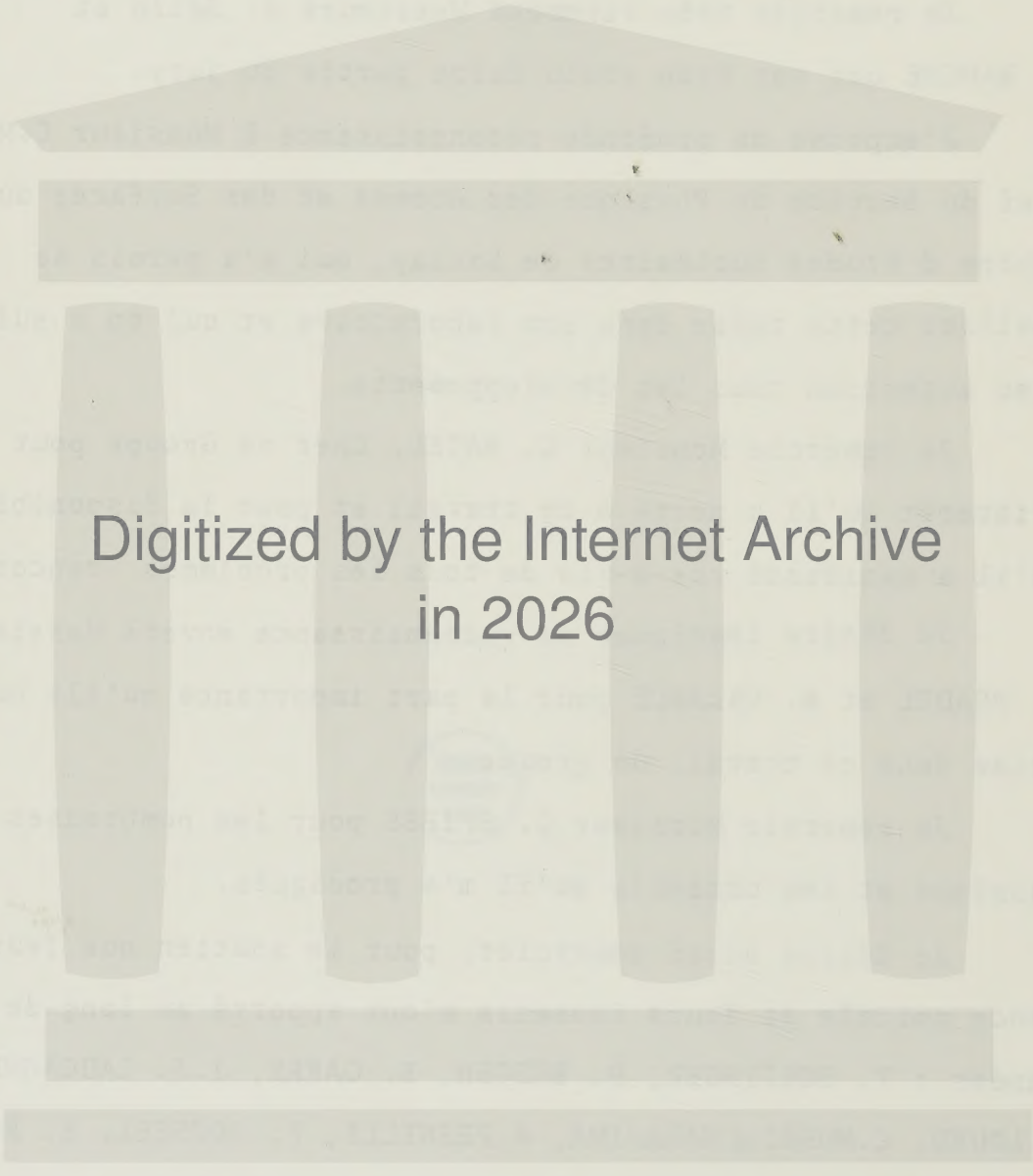
Je remercie Monsieur G. WATEL, Chef de Groupe pour l'interêt qu'il a porté à ce travail et pour la disponibilité qu'il a manifesté vis-à-vis de tous les problèmes rencontrés.

Je désire témoigner ma reconnaissance envers Messieurs P. PRADEL et A. VALANCE pour la part importante qu'ils ont prise dans ce travail de groupe.

Je remercie Monsieur G. SPIESS pour les nombreuses discussions et les conseils qu'il m'a prodigués.

Je désire aussi remercier, pour le soutien que leur présence amicale et leurs conseils m'ont apporté au long de ces années : T. BOLZINGER, P. BREGER, B. CARRE, J.J. LAUCAGNE, S.LOUED, C.MUREZ, H.NAKAJIMA, A.PESNELLE, F. ROUSSEL, E. ROUX, S. RUNGE et D. SEVIN.

Enfin je remercie vivement Mesdames Y.DEPREZ et J. GIACOMINI pour la part importante qu'elles ont prise dans la présentation et l'impression de ce travail.


Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543522_0022

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I

INTRODUCTION

CHAPITRE II

A - Description générale du dispositif expérimental

B - Formation du faisceau de protons

B.1 - Source d'ions

B.2 - Lentille électrostatique

B.3 - Filtre de vitesse

B.4 - Ralentissement du faisceau - Obtention de l'énergie de travail

C - Neutralisation du faisceau d'ions

C.1 - Description

C.2 - La cellule de neutralisation

D - Interaction des $H_{(1s)}$ avec les atomes cibles

D.1 - Définition géométrique du faisceau

D.2 - Chambre de collision et four à césium

E - Détection des profuits de réaction

E.1 - Le moniteur

E.2 - L'ensemble d'analyse

F - Résolution angulaire du dispositif

F.1 - Elargissement dû à la largeur finie des diaphragmes

F.2 - Elargissement dû à la largeur énergétique du faisceau primaire

F.3 - Elargissement dû au mouvement thermique de la cible

G- Procédure expérimentale

CHAPITRE III

A - Hamiltonien du système

B - Equations couplées du mouvement des noyaux

C - Etats adiabatiques et diabatiques

D - Approximation à deux états

D.1 - Généralités

D.2 - Matrice de diffusion

D.3 - Méthode semi-classique

D.3.a - Généralités

D.3.b - Le modèle Landau-Zener-Stuckelberg

D.3.c - Matrice de diffusion semi-classique

CHAPITRE IV

A- Courbes de potentiel

B- Calcul de la matrice de diffusion

C- Fonctions de déflexion et probabilités de transition.

C.1 - Fonction de déflexion dans le cadre Landau Zener.

C.2 - Fonction de déflexion dans le cadre J.W.K.B.

D- Résultat et Interprétation

D.1 - Cas élastique

D.2 - Cas inélastique.

CHAPITRE V

CONCLUSION

CHAPITRE I

INTRODUCTION

La formation des ions négatifs H^-, sur laquelle est centrée essentiellement cette étude a intéressé de nombreux laboratoires de recherche ces vingt dernières années, tant sur le plan théorique que sur le plan expérimental.

La raison de cet intérêt réside dans la possibilité d'obtenir par neutralisation d'un faisceau d'ions négatifs accélérés des atomes neutres rapides. Ces derniers sont injectés dans les machines de fusion thermonucléaire (Tokamaks) afin de chauffer le plasma. En vue de produire un taux maximum de H^-, le système HCs présente pratiquement le moyen le plus adapté. En effet, le processus d'attachement collisionnel :

$$H(1s) + Cs\ (6s) \rightarrow H^- + Cs^+ - 3{,}14\ eV \qquad (1)$$

est relié à une section efficace totale de l'ordre de 10^{-15} cm^2 pour une énergie de 500 eV / 1, 2/.

Le processus de formation d'ions H^- peut se réaliser à l'aide d'une série de réactions d'échange de charge d'un

faisceau de protons sur une cible épaisse de césium (figure 1). Le taux d'ions négatifs H^- obtenu ainsi est d'environ 22 % du faisceau primaire à une énergie de 1 KeV et une épaisseur cible $= 1,2 \times 10^{15}$ atomes/cm^2 / 3 /.

La physique nucléaire utilise couramment des faisceaux d'ions négatifs polarisés dans le but d'une exploration plus fine de la structure des noyaux / 4 /.

Enfin, la réaction inverse de l'équation (1) est importante dans le domaine des lasers à gaz et des plasmas alcalins à basse température, étant donné la grande valeur de la section efficace totale de recombinaison (10^{-12} - 10^{-13} cm^2) à basse énergie et la possibilité d'un choix sélectif du peuplement des états excités de l'alcalin / 5 /.

Le système HCs fait partie d'une famille de systèmes régie par l'interaction de configurations covalente et ionique / 6 /. Cette famille de systèmes reflète probablement l'exemple le plus simple de collision non-adiabatique d'intérêt pratique. La notion relativement simple d'états moléculaires covalent et ionique simplifie considérablement le traitement théorique et permet une interprétation simple des phénomènes. De ce fait il n'est pas étonnant de constater que le mécanisme d'interaction dans les systèmes régis par des états covalent et ionique ait été expliqué depuis longtemps. On pense à ce propose au modèle de "Harpooning" introduit en 1932 / 7 / pour expliquer

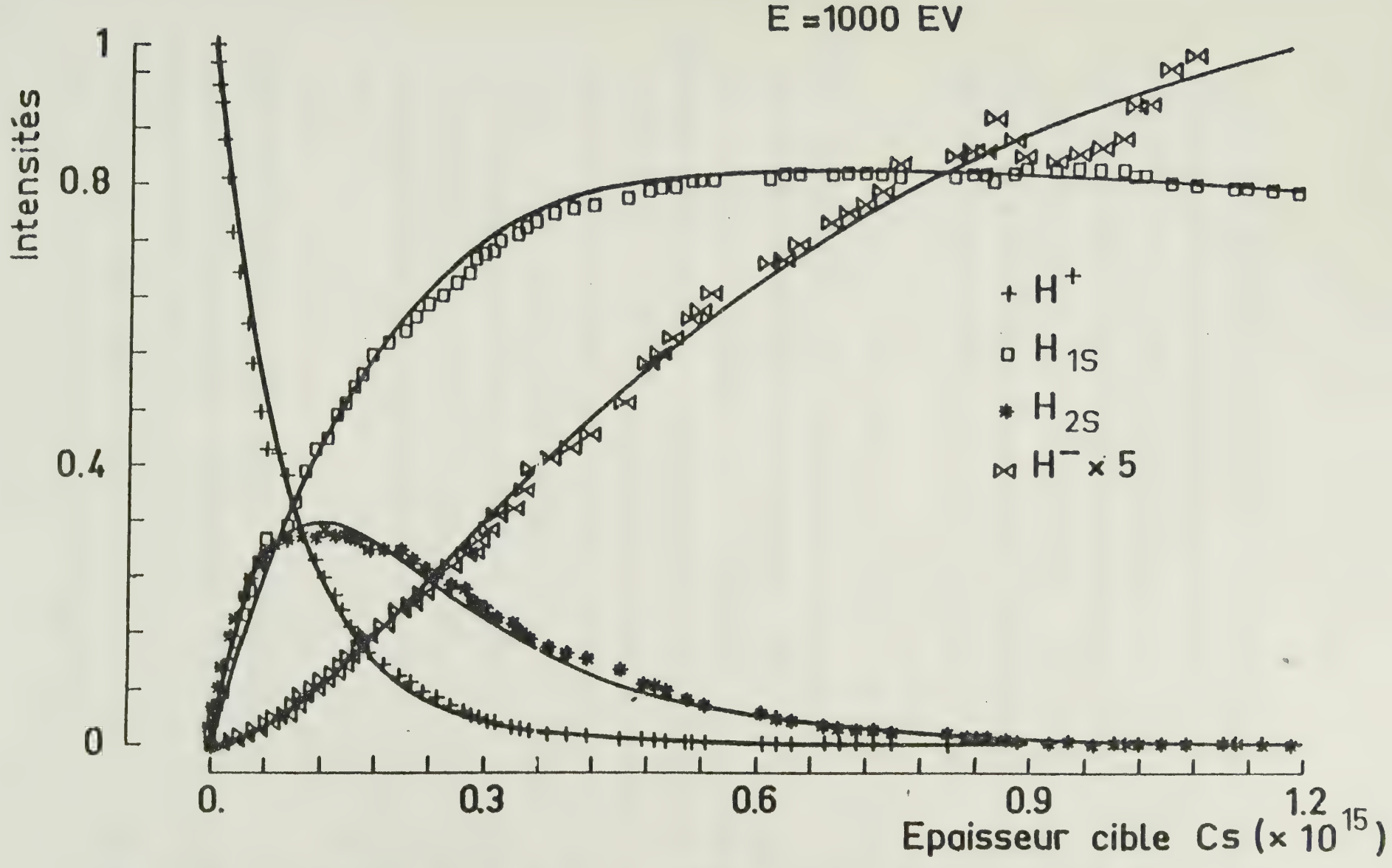


FIG.1 FLUX DE H^+, H_{1S}, H_{2S}, ET H^- EN FONCTION DE L'EPAISSEUR CIBLE DE CESIUM

le grand taux de réaction lors de la formation de l'halogénure de l'alcalin. D'après ce modèle, l'interprétation est caractérisée par le saut de l'électron de valence de l'atome d'alcalin vers l'halogène. La force coulombienne ainsi créée dans le système régit la suite du développement de la réaction. Le saut d'électron dans le modèle "Harpooning" est associé à un croisement de surface de potentiel correspondant aux configurations ionique et covalente / 8 /.

Le thème central de l'exposé présenté ici est l'étude des sections efficaces différentielles élastique et d'attachement électronique (équation (1)) du système HCs. Les mesures des sections efficaces différentielles relatives sont effectuées dans un domaine d'énergie variant de 50 à 500 eV. Cette expérience est caractérisée par la présence de deux fours à césium, dont le premier est destiné à neutraliser les protons et le deuxième est la chambre d'interaction du système HCs. Les mesures élastique et inélastique sont réalisées d'une façon simultanée afin d'obtenir la même résolution expérimentale sur les deux canaux.

Les structures d'interférences sur les courbes expérimentales permettent une meilleure compréhension du mécanisme de la collision et une détermination plus précise des paramètres des potentiels d'interaction correspondants aux voies d'entrée et de sortie dans l'équation (1).

Le calcul des sections efficaces différentielles élastique et d'attachement électronique présenté dans ce travail est basé sur un modèle à deux états. La validité et les limites de cette approximation sont testées par la comparaison des résultats expérimentaux et théoriques. Les potentiels utilisés dans nos calculs sont des courbes R.K.R. déterminées à l'aide des données spectroscopiques du système HCs / 9 /.

En plus nous avons utilisé le terme de couplage non-adiabatique H12 (terme d'échange) donné par R. OLSON / 9' /. La résolution des équations couplées à deux états est effectuée à l'aide de la méthode J.W.K.B. généralisée à plusieurs voies / 10 /. Les éléments de la matrice de diffusion obtenus sont comparables aux résultats quantiques (Close-Coupling). Le choix de la méthode J.W.K.B. est essentiel dans notre cas où la voie de sortie est une voie coulombienne ($H^- + Cs^+$) et où le terme H12 varie avec la distance internucléaire R. Ces conditions sont défavorables pour les autres modèles semi-classiques (trajectoire classique des noyaux) et leurs résultats sont en désaccord avec les résultats quantiques / 11 /. D'autres avantages de la méthode J.W.K.B. utilisée dans ce travail, peuvent se résumer dans le temps réduit de calcul sur ordinateur et la possibilité de relier par des relations semi-classiques les éléments de la matrice de diffusion à des fonctions de déflexion, qui représentent un outil commode et important pour expliquer le comportement des sections efficaces différentielles.

Outre le calcul J.W.K.B., nous avons effectué un calcul Landau-Zener (termes H12 constants) afin de comparer les deux méthodes et d'en déduire l'effet des termes inélastiques négligés dans l'approximation Landau-Zener.

Tout le travail présenté dans cette thèse s'inscrit dans la prolongation d'une ligne de recherche entreprise depuis 1970 dans le Service de Physique Atomique de Saclay et qui consistait en la production d'un faisceau intense d'hydrogène métastable H(2s). Pour le réaliser on utilise la réaction quasi-résonnante d'échange de charge entre un faisceau de protons rapides H^+ et une cible de césium / 3, 12-15 / :

$$H^+ + Cs \rightarrow \underset{(2p)}{H(2s)} + Cs^+ - 0{,}49 \text{ eV}$$

La désexcitation spontanée de l'état métastable 2s provient essentiellement d'une transition vers l'état fondamental avec émission de deux photons. Ce processus donne pour cet état un temps de vie de 0,14 seconde ; ce temps de vie est très long devant celui de l'état radiatif 2p qui est de $1{,}595 \times 10^{-9}$ seconde.

Ce temps de vie est assez long pour permettre l'étude expérimentale des phénomènes de collisions ayant pour projectiles des atomes d'hydrogène dans l'état $2^2S_{1/2}$.

Une autre propriété de l'état métastable de l'atome d'hydrogène est la réduction de son temps de vie lorsqu'il est

soumis à un champ électrique. On observe alors un mélange des niveaux n = 2 de l'hydrogène par effet Stark et une hybridation des orbitales s et p ; pour un champ électrique de 150 V/cm le temps de vie de l'état métastable n'est que 2×10^{-8} seconde. Cette propriété est utilisée pour former un faisceau comprenant uniquement des atomes d'hydrogène dans l'état fondamental.

D'autre part, une étude des sections efficaces différentielles du processus de diffusion élastique de protons sur cible de césium a été entreprise en 1977 et a constitué le sujet de ma Thèse de 3ème Cycle. Ce travail a été complété par une étude du processus de création d'atomes métastables H(2s) (équation 2) de façon différentielle.

Les résultats expérimentaux correspondants et les calculs entrepris pour les interpréter font l'objet d'une étude que nous rapportons dans l'Appendice et dans les articles / 16 et 17 /.

REFERENCES

/ 1 / T. NAGATA
Abstracts XI ICPEAC, eds. K. TAKAYANAGI and N. ODA (Kyoto 1979), p. 512.

/ 2 / A.S. SCHLACHTER, K.R. STALDER et J.W. STEARNS
Abstracts XI ICPEAC, eds. K. TAKAYANAGI and N. ODA (Kyoto 1979).

/ 3 / P. PRADEL, F. ROUSSEL, A.S. SCHLACHTER, G. SPIESS et A. VALENCE
Phys. Rev. A3, 797 (1974).

/ 4 / W. HABERLI
in Proceeding of the International Symposium of High Energy Physics with Polarised Beam and Polarised Targets, 269 (1978), American Institute of Physics.

/ 5 / A.S. TIBILOV et A.M. SHUKHTIN
Opt. Spectroscop., 25, 221 (1968).

P.A. POGORELII et A.S. TIBILOV
Opt. Spectroscop., 25, 301 (1968).

/ 6 / R.K. JANEV et Z.M. RADULOVIC
Phys. Rev., A 17, 889 (1978).

/ 7 / M. POLANYI
"Atomic Reactions", 1932, Williams Moregatis, London.

/ 8 / J.L. MAGEE
J. Chem. Phys., 8, 687 (1940).

/ 9 / Y.K. HSIEK, S.C. YANG, A.C. TAM et W.C. STWALLEY
J. Chem. Phys., 68, 1448 (1978).

/ 9' / R.S. OLSON
Phys. Lett., 77 A, 143 (1980).

/ 10 / B.R. JOHNSON
Chem. Phys., 2, 381 (1973).

/ 11 / E.E. NIKITIN, M. Ya. OUCHINNIKOVA, B. ANDERSEN et
A.E. DE VRIES
Chem. Phys., 14, 121 (1976).

/ 12 / B.L. DONALLY, T. CLAPP, W. SAWYER et M. SCHULZ
Phys. Rev. Lett., 12, 205 (1964).

/ 13 / A. CESATI, F. CRISTOFORI, L. MILLAZO COLLI et P.G. SONA
Nucl. Energy, 13, 649 (1966).

/ 14 / A.S. SCLACHTER, P.J. BJORKHOLM, D.H. LOYD,
L.W. ANDERSON et W. HAEBERLI
Phys. Rev., 177, 184 (1969).

/ 15 / G. SPIESS, A. VALANCE et P. PRADEL
Phys. Rev., A 6, 764 (1972).

/ 16 / M. EL MADDARSI et A. VALANCE
Chem. Phys. Lett., 63, 243 (1979).

/ 17 / A. VALANCE et M. EL MADDARSI
Chem. Phys. Lett., 63, 297 (1979).

CHAPITRE II

A - Description générale du dispositif expérimental

B - Formation du faisceau de protons

- B.1 - Source d'ions
- B.2 - Lentille électrostatique
- B.3 - Filtre de vitesse
- B.4 - Ralentissement du faisceau - Obtention de l'énergie de travail

C - Neutralisation du faisceau d'ions

- C.1 - Description
- C.2 - La cellule de neutralisation

D - Interaction des $H_{(1s)}$ avec les atomes cibles

- D.1 - Définition géométrique du faisceau
- D.2 - Chambre de collision et four à césium

E - Détection des profuits de réaction

- E.1 - Le moniteur
- E.2 - L'ensemble d'analyse

F - Résolution angulaire du dispositif

- F.1 - Elargissement dû à la largeur finie des diaphragmes
- F.2 - Elargissement dû à la largeur énergétique du faisceau primaire
- F.3 - Elargissement dû au mouvement thermique de la cible

G - Procédure expérimentale

CHAPITRE II

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DIFFUSION ELASTIQUE ET INELASTIQUE D'UN FAISCEAU D'ATOMES D'HYDROGENE PAR DES ATOMES DE CESIUM

A - Description générale du dispositif expérimental

Un schéma de l'appareillage est représenté sur la figure 1. Un faisceau de protons est extrait à une énergie de 500 eV d'une source dans laquelle on provoque une décharge d'hydrogène. Il est ensuite focalisé par une lentille électrostatique, analysé par un filtre de vitesse, réduit à l'énergie de travail à l'aide d'un ralentisseur et neutralisé avant d'atteindre la chambre de diffusion.

La neutralisation du faisceau ionique se fait par échange de charge quasi-résonnant sur une vapeur alcaline contenue dans une cellule ; les atomes créés se trouvent essentiellement dans les états métastable 2s et radiatif 2p : l'état 2p se désexcite en un temps de l'ordre de 10^{-9} seconde vers le niveau fondamental 1s, alors que l'état métastable 2s a un temps de vie relativement long de 0,14 seconde.

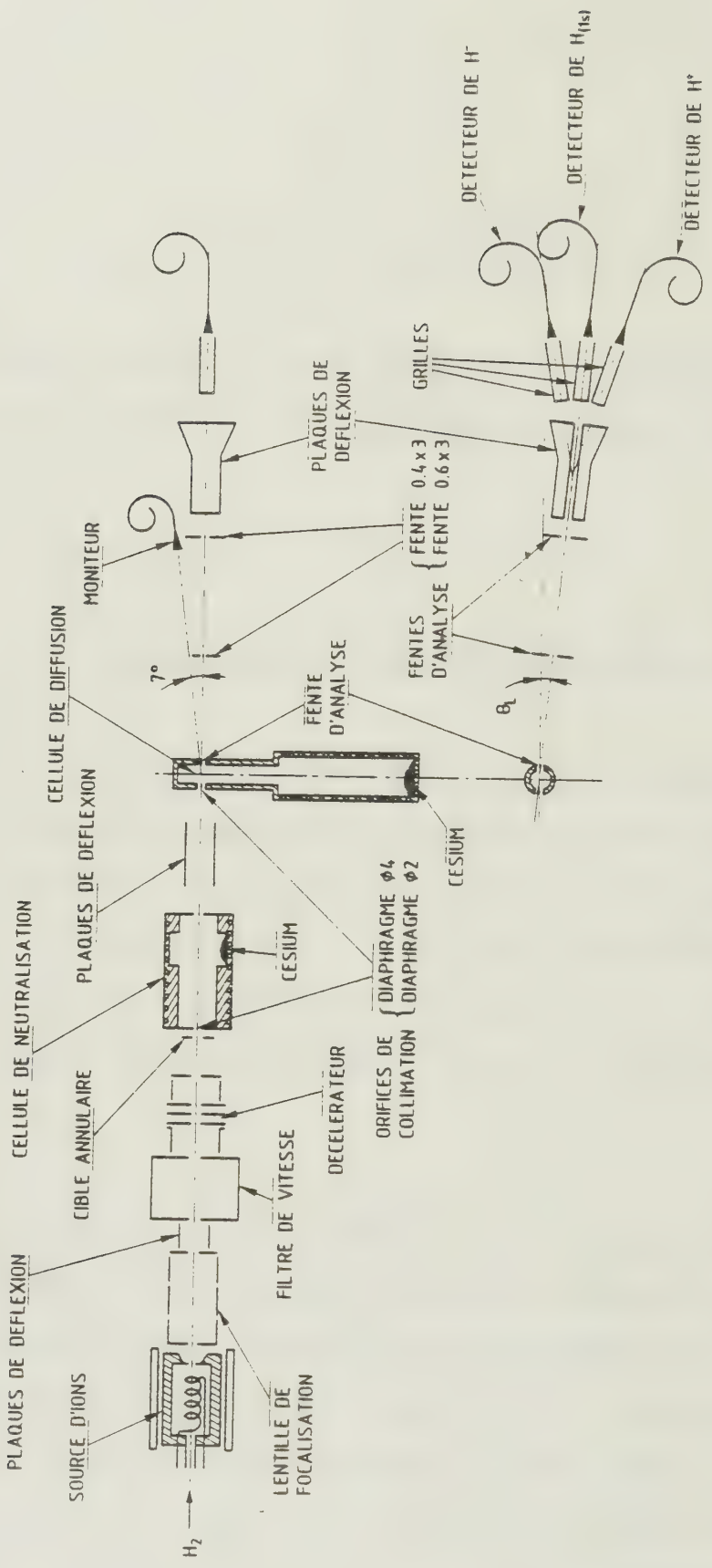

PLAQUES DE DEFLEXION
SOURCE D'IONS
H_2
LENTILLE DE FOCALISATION
CIBLE ANNULAIRE
CELLULE DE NEUTRALISATION
FILTRE DE VITESSE
DECELERATEUR
PLAQUES DE DEFLEXION
CESIUM
ORIFICES DE COLLIMATION
DIAPHRAGME φ4
DIAPHRAGME φ2
CELLULE DE DIFFUSION
MONITEUR
7°
FENTE D'ANALYSE
CESIUM
PLAQUES DE DEFLEXION
FENTES D'ANALYSE
FENTE 0.4x3
FENTE 0.6x3
θ_L
GRILLES
DETECTEUR DE H^-
DETECTEUR DE $H^0_{(1s)}$
DETECTEUR DE H^+

Fig : 1

A la sortie de la cellule de neutralisation un champ électrique de l'ordre de 150 $V.cm^{-1}$ produit entre les armatures d'un condensateur plan est utilisé afin de désexciter par effet Stark les atomes métastables présents dans le faisceau ; ce champ électrique a aussi pour effet d'éliminer les ions présents (protons qui n'ont pas interagi et H^- qui pourraient avoir été créés).

Ainsi préparé le faisceau d'atomes neutre d'hydrogène dans l'état fondamental 1s pénètre dans la cellule de diffusion dans laquelle son interaction élastique ou inélastique (attachement ou détachement électronique) sera étudiée.

Un dispositif, mobile angulairement autour de l'axe vertical de la cellule de diffusion est composé essentiellement de 2 fentes d'analyses et d'un système de plaques de déflexion électrostatique permettant la séparation selon leur charge électrique, des produits de réaction. Les ions et les atomes neutres ainsi séparés sont mesurés simultanément sur trois détecteurs (figure 1).

L'expérience mettant en jeu des ions d'énergie relativement faible, une compensation de l'effet du champ magnétique terrestre s'est avérée nécessaire : un cadre rectangulaire entourant entièrement l'appareillage et portant une dizaine de spires, permet cette compensation.

Le vide dans l'ensemble expérimental est obtenu par 4 pompes à diffusion de vapeur d'huile, de débit total 4 000 l/s (Edwards EO 6 et EO 4). Le vide limite atteint est de l'ordre de 1×10^{-7} torr dans l'enceinte de mesure.

Le dispositif expérimental de la figure 1, se décomposé en quatre parties : la formation du faisceau de protons ? sa focalisation et sa définition, sa neutralisation, l'interaction du faisceau neutralisé avec la vapeur-cible et, enfin, la détection des produits de réaction.

B - Formation du faisceau de protons

La première partie du dispositif expérimental comprend une source d'ions de type Colutron, une lentille asymétrique électrostatique de focalisation, un filtre de vitesse et un ralentisseur. Cet ensemble est contenu dans une première enceinte dans laquelle un pompage classique permet d'atteindre une pression de l'ordre de 3.10^{-6} torr, alors que la pression de fonctionnement de la source est de 0,18 torr.

Tous les éléments de cet ensemble ont leur potentiel défini par rapport à un "commun" dont le potentiel par rapport à la masse est défini par $E_o - V_A$; E_o étant l'énergie des protons incidents et V_A le potentiel de la source par rapport au "commun".

B.1 - Source d'ions

La source d'ions est de type COLUTRON, modèle 100 ; c'est une source à cathode chaude dans laquelle on crée une décharge dans le gaz introduit. Ses caractéristiques optimales de fonctionnement sont obtenues pour un courant d'arc de 0,18 A ; pour cette intensité la tension d'arc se stabilise aux environs de 80 V.

La cathode utilisée dans ce type de source est un filament de tungstène de 0,5 mm de diamètre et de 10 cm de longueur, enroulé en spirale et contenu dans le corps de source proprement dit en nitrure de bore. L'anode qui porte un trou d'extraction des ions de 0,5 mm de diamètre, est en molybdène. L'intensité du chauffage du filament est de 15 A environ.

Le gaz introduit est un mélange d'hydrogène et de traces d'argon. La présence de ce dernier permet d'amorcer la décharge plus facilement et de la rendre plus stable au cours du fonctionnement.

Une circulation d'eau désionisée en circuit fermé dans la jupe qui entoure la source permet de maintenir une température de fonctionnement acceptable.

B.2 - Lentille électrostatique

Une modification de l'appareillage d'origine, nous a conduits à polariser négativement, par rapport au "commun" (- 325 eV) la première électrode de la lentille électrostatique ; cette modification a pour but de favoriser l'extraction du faisceau à travers le trou de Ø 0,5 mm constitué par l'anode. Le faisceau est ensuite focalisé par les deux autres électrodes de la lentille électrostatique avant d'atteindre une zone comprise entre deux plaques horizontales, dans lequelle règne un faible champ électrique, destiné à ajuster éventuellement le faisceau sur son axe géométrique, avant le filtre de vitesse.

B.3 - Filtre de vitesse

Sur un faisceau constitué de plusieurs types de particules chargées de même énergie, donc de vitesses différentes, son action sera d'en isoler une espèce choisie en n'influençant pas sa trajectoire. En revanche toutes les autres composantes du faisceau, verront leurs trajectoires fortement perturbées et il sera facile de les éliminer définitivement par l'adjonction de diaphragmes. Le filtre de vitesse est constitué essentiellement d'un électro-aimant et d'une paire de plaques de déflexion électrostatique, montées entre les pôles de l'électro-aimant pour produire un champ électrique $\vec{E}$ perpendiculaire au champ magnétique $\vec{B}$ (Fig. 2).

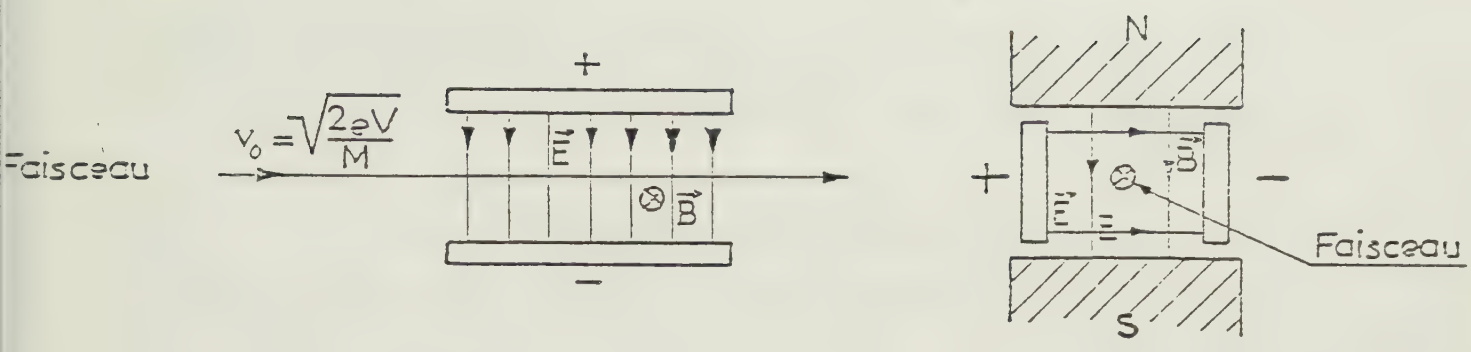


Fig. 2 - Schéma du filtre de vitesse

Quand un faisceau de particules chargées passe à travers le filtre avec une vitesse $\vec{v}_o$, il sera déflechi par le champ électrostatique $\vec{E}$ dans une direction et par le champ magnétique $\vec{B}$ dans une autre direction ; on peut calculer les déviation des trajectoires à partir des équations :

$$\vec{F}_{\vec{B}} = q\ \vec{v}_o \wedge \vec{B} \qquad (1)$$

$$\vec{F}_{\vec{E}} = q\ \vec{E} \qquad (2)$$

$\vec{F}_{\vec{E}}$: force électrostatique

$\vec{F}_{\vec{B}}$: force de Laplace

$\vec{v}_o$: vitesse de la particule

q : charge des particules

Les forces $\vec{F}_{\vec{E}}$ et $\vec{F}_{\vec{B}}$ sont de direction opposée et il existe un réglage pour lequel on obtient :

$$|\vec{F}_{\vec{B}}| = |\vec{F}_{\vec{E}}| \qquad (3)$$

Soit en remplaçant les forces par leurs valeurs exprimées dans les équations (1) et (2), il vient :

$$\boxed{|q\ \vec{v}_o \wedge \vec{B}| = |q\ \vec{E}|} \qquad (4)$$

Il est clair que les particules de charge q et de vitesse initiale $\vec{v}_o$ traverseront le filtre de Wien sans être déviées.

Dans notre cas, toutes les particules composant le faisceau ont la même énergie, celle qui correspond au potentiel V_A de la source par rapport au "commun" et telle que :

$$W = e\ V_A = \frac{1}{2}\ m_i\ v_i^2 \qquad (5)$$

m_i : masse de la particule

v_i : vitesse de la particule

Si la particule sélectionnée a la vitesse $\vec{v}_o$ telle que :

$$|\vec{v}_o| = \sqrt{\frac{2\ e\ V_A}{m_o}} \qquad (6)$$

d'après (4) les champs $\vec{E}$ et $\vec{B}$ sont tels que :

$$|\vec{v}_o| = \frac{|\vec{E}|}{|\vec{B}|} \qquad (7)$$

Dans la pratique, le champ électrique $\vec{E}$ reste constant, et l'on fait varier l'induction magnétique $\vec{B}$ continûment : les différentes composantes du faisceau passent tour à tour le filtre

sans déviation et sont mesurées sur une cible. Le pic choisi est alors repéré et on parfait l'ajustement des champs.

Ce type de filtre de vitesse présente un grand inconvénient à cause de son effet de focalisation qui ne permet pas l'utilisation du faisceau isolé sur une cible éloignée du filtre. L'étude détaillée de ces effets / 1 / a permis de surmonter ce type d'inconvénients en donnant aux champs croisés $\vec{E}$ et $\vec{B}$ des formes appropriées qui compensent les effets de focalisation non désirés.

Pratiquement, le modèle utilisé comporte 7 paires de plaques électrostatiques complémentaires, symétriques dans le plan horizontal dont le rôle est d'abord d'assurer une focalisation du faisceau adaptée à la géométrie de l'expérience, et ensuite d'affiner la résolution du filtre. L'ajustement en tension de ce système de plaques électrostatiques est très délicat à réaliser mais si, comme dans notre cas, l'énergie des ions incidents est constants (500 eV) pour tout le domaine expérimental (voir paragraphe suivant), le réglage optimum, une fois trouvé, ne varie pratiquement pas tout au long de l'expérience.

Dans notre cas, les pics H^+, H_2^+ et H_3^+ composent le faisceau initial à la sortie de la source, et le faisceau de protons sera isolé par le filtre de vitesses.

B.4 - Ralentissement du faisceau - Obtention de l'énergie de travail

Le faisceau de protons est extrait, focalisé, défini et isolé avec une énergie de 500 eV, ce n'est qu'après toutes ces opérations qu'on lui imposera l'énergie à laquelle on veut l'utiliser. Cette façon de procéder offre plusieurs avantages : le filtre de vitesse est toujours utilisé dans les mêmes conditions, la source est beaucoup plus intense à énergie moyenne qu'à faible énergie, et, enfin, le faisceau parcourt environ la moitié de son trajet en étant bien moins sensible aux champs parasites. Le système de décélération utilisé est de type "Menzinger". Il est constitué de six cylindres concentriques (voir Fig. 3).

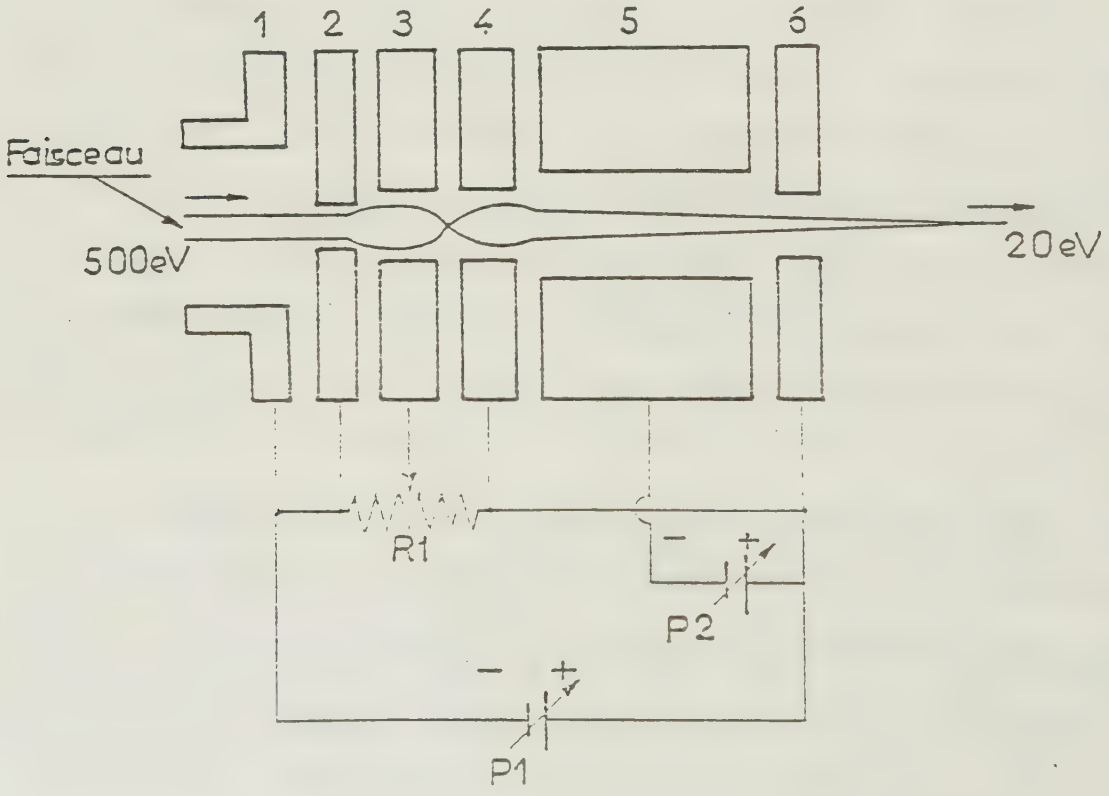


Fig. 3 - Schéma du ralentisseur

Le premier et le deuxième sont portés au potentiel du "commun", et jouent le rôle d'anneaux de garde à l'entrée. La décélération se produit en deux étapes entre les cylindres (2-3) et (3-4), dont les potentiels sont ajustés par deux potentiomètres. Le point de fonctionnement optimum (divergence minimum du faisceau) s'obtient en donnant la même décélération pour chaque étape. Dans ce cas, le potentiel V_3 de l'électrode intermédiaire 3 (voir Fig. 3) mesuré par rapport à la masse, se calcule comme suit :

Soient E_e et E_s, les énergies du faisceau de particules à l'entrée et à la sortie du ralentisseur, respectivement ; E_e s'écrit aussi :

$$E_e = e\,V_c + E_s \qquad (8)$$

V_c : potentiel du commun par rapport à la masse.

A chaque étape de ralentissement, l'énergie du faisceau sera affectée d'un facteur $R = \sqrt{\frac{E_s}{E_e}}$, de sorte que le ralentissement total soit donné par : $R^2 = \frac{E_s}{E_e}$.

Calculons l'énergie du faisceau au niveau de l'électrode 3 (après la première étape de ralentissement) :

$$e\,V_3 + E_s = E_e \times R = E_e \sqrt{\frac{E_s}{E_e}} = \sqrt{E_e \cdot E_s}$$

d'où

$$\boxed{V_3 = \sqrt{V_e \cdot V_s} - V_s} \qquad (9)$$

V_e et V_s étant les potentiels d'accélération du faisceau avant et après le ralentisseur.

Pratiquement on donnait à l'électrode 3 la valeur du potentiel ainsi calculée.

Une electrode 5 refocalise le faisceau après ralentissement et une sixième électrode portée au potentiel du faisceau émergeant (la masse dans notre cas), sert d'anneau de garde, à la sortie.

C - Neutralisation du faisceau d'ions

C.1 - Description

Cette neutralisation se fait par échange de charge sur une vapeur alcaline, qui, dans notre cas, est de la vapeur de césium.

Le faisceau décéléré entre dans la cellule de neutralisation dans laquelle une fraction du faisceau de protons est transformée, principalement en un faisceau d'atomes d'hydrogène dans l'état métastable $2^2S_{1/2}$ et dans l'état radiatif $2^2P_{1/2}$, à partir de la réaction quasi-résonnante :

$$H^+ + Cs \rightarrow H \begin{matrix}(2s)\\(2p)\end{matrix} + Cs^+ \qquad \Delta E = -0{,}49 \text{ eV} \quad (10)$$

Cette réaction a été étudiée expérimentalement depuis de nombreuses années / 2, 3, 4, 5 /.

Les états $2^2P_{1/2}$ se désexcitent vers le fondamental par une transition radiative permise avec un temps de vie de $T_r = 1,6 \times 10^{-9}$ sec., tandis que la désexcitation spontanée de l'état métastable provient d'une transition vers l'état fondamental avec émission de deux photons. Ce processus donne pour l'état $2^2S_{1/2}$ un temps de vie $\tau_m = 0,14$ sec. : ces atomes métastables devront être détruits avant d'atteindre la zone d'analyse.

L'état métastable de l'atome d'hydrogène voit la réduction de son temps de vie lorsqu'il est soumis à un champ électrique. On observe alors un déplacement des niveaux n = 2 de l'hydrogène par effet Stark et une hybridation des orbitales s et p. Le temps de vie de l'état métastable décroît lorsque l'intensité du champ électrique croît. Bethe et Salpeter / 6 / donnent la formule suivante pour le temps de vie de l'état $2^2S_{1/2}$ pour des champs électriques inférieurs à 1 000 V/cm :

$$\tau_m = \tau_r \left[1 + \frac{\delta^2}{(1 - (1 + \delta^2)^{1/2})^2} \right] \qquad (11)$$

τ_r est le temps de vie de l'état radiatif $2^2P_{1/2}$ en l'absence de champ électrique, τ_m est le temps de vie de l'état métastable $2^2S_{1/2}$ et $\delta = 2\sqrt{3}\, Eea_o/L$, soit encore $\delta = 4,12 \times 10^{-3}\, E$ (E en volts par cm). E est l'intensité du champ électrique, e la charge de l'électron, a_o le rayon de Bohr et L le Lamb shift.

On voit, d'après la formule que pour un champ électrique de 150 $V.cm^{-1}$ le temps de vie du métastable, τ_m n'est plus que

de 2×10^{-8} sec. et donc, pour notre énergie maximum (500 eV) l'atome métastable parcoura en moyenne 6 mm avant d'être détruit.

Pratiquement, à la sortie de la cellule de neutralisation, une paire de plaques électrostatiques de 42 mm de long entre lesquelles règne un champ électrique de l'ordre de 150 $V.cm^{-1}$, a pour effet d'une part de détruire l'état $2^2S_{1/2}$ et d'autre part d'éliminer les particules chargées du faisceau (protons résiduels et, dans une moindre mesure, H^- créés dans la cellule de neutralisation). Dans ces conditions, il est clair que les atomes qui vont atteindre la région d'analyse seront sur le niveau fondamental.

C.2 - La cellule de neutralisation

Elle est constituée d'un cylindre de cuivre horizontal de 120 mm de long, portant à ses extrémités un diaphragme d'entrée de Ø 4 mm et un diaphragme de sortie de Ø 5 mm. Le diaphragme d'entrée est aussi le premier diaphragme de collimation du faisceau.

La cellule est composée d'une partie cylindrique massive de Ø 14 mm et de 70 mm de long ; sur le même axe horizontal le réservoir de 22,5 mm de diamètre et 40 mm de long contient approximativement une charge de 2 grammes de césium. Une troisième partie de 14 mm de diamètre et de 10 mm de long supporte le diaphragme de sortie de la cellule.

La charge de césium est introduite dans le réservoir à l'extérieur du dispositif expérimental, dans une enceinte spéciale qui est une sorte de "boîte à gants", remplie d'azote sec. Le transfert de la cellule contenant le césium depuis l'enceinte spéciale jusqu'à l'expérience s'effectue le plus rapidement possible, afin d'éviter, au maximum, l'oxydation de l'alcalin.

Pour réduire au minimum le champ magnétique créé par le courant de chauffage de la cellule, celle-ci est entourée de 20 double spires, ainsi le courant circule dans des directions opposées dans chaque paire. Un courant de chauffage constant, d'une intensité inférieure à 0,5 A était suffisant pour conserver à la cellule la température désirée.

A partir de résultats précédemment obtenus / 5 / nous savions que le maximum de création d'atomes H(1s) dans les conditions de simple collision correspondait à une épaisseur cible de $\pi = nl = 10^{14}$ atomes/cm^2 (l est la longueur du volume d'interaction et n la densité cible). Afin de minimiser les fuites de césium à travers les diaphragmes de la cellule, il est important de travailler avec une température de césium aussi basse que possible : aussi nous avons construit une cellule la plus longue possible et compatible avec le dispositif expérimental : 120 mm dans notre cas. Cette cellule nous permettait de travailler à l'optimum de création de H(1s), avec une densité d'atomes cible de 8×10^{12} atomes.cm^{-3}, ce qui correspond à une pression de vapeur de césium d'environ 3×10^{-4} torr et une température de travail de 90°C / 7, 8 /. Un thermocouple noyé dans la paroi de

la cellule contrôle sa température qui est suivie sur un enregistreur.

La consommation de césium pour cette cellule était de 6×10^{-3} g.h^{-1}, ce qui nous donnait une autonomie d'environ 300 heures.

D - Interaction des H(1s) avec les atomes cibles

D.1 - Définition géométrique du faisceau

La définition géométrique du faisceau se fait à l'aide de deux diaphragmes séparés par 370 mm ; le premier, on l'a vu, est le diaphragme d'entrée de la cellule de neutralisation d'un diamètre de 4 mm et le second est l'orifice d'entrée de la cellule d'interaction qui mesure 2 mm de diamètre. Ceci impose au faisceau une divergence d'environ 14'.

Afin de faciliter la recherche du faisceau de protons lors des expériences, une cible percée d'un trou de 4 mm est montée devant le premier diaphragme de collimation. Les variations du courant d'ions sur cette cible, donnent des renseignements utiles quant à la position du faisceau avant qu'il soit défini.

D.2 - Chambre de collision et four à césium

Une fois défini géométriquement, le faisceau d'atomes neutre d'hydrogène dans l'état fondamental, pénètre dans la

cellule d'interaction à travers le deuxième diaphragme de définition, de diamètre 2 mm. Cette cellule est cylindrique (Fig. 1), elle délimite une zone d'interaction utile entre le faisceau d'hydrogène et la cible gazeuse de 12,75 mm, de longueur limitée en amont par le diaphragme de 2 mm de diamètre, et en aval par une fente horizontale décentrée de 3,6 mm de long et de 2,4 mm de haut. Cette fente présente une échancrure qui permet l'usage d'un "moniteur" contrôlant la zone d'interaction. Ainsi réalisé, le dispositif permet la mesure de particules diffusées, d'une part, dans la direction du moniteur et, d'autre part, dans la direction de l'ensemble d'analyse ; cette géométrie permet d'atteindre des angles de diffusion compris entre -5° et +15° dans le plan horizontal, et mesurés par rapport à l'axe géométrique de l'expérience. La cellule est placée au-dessus d'un four cylindrique en cuivre, dans lequel il est possible d'introduire sous vide une charge de 2 grammes de césium. Trois enroulements chauffants indépendants, de type "thermocoax" permettent un chauffage très souple de l'ensemble four-cellule, trois thermocouples contrôlent les températures de la cellule d'interaction, du milieu du four, et de son fond (réceptacle du césium liquide).

Pendant l'expérience, la température du four se situait dans la plage 80-102°C. La densité de vapeur de césium correspondant à une température de 80°C est $n_1 = 4 \times 10^{12}$ atomes.cm^{-3}, ce qui donne une épaisseur cible de $n_1 l_1 = 4,8 \times 10^{12}$ atomes.cm^{-2} (l_1 étant la longueur du volume d'interaction).

Nous devions satisfaire à la condition σ nl << 1 pour être sûr de nous trouver dans les conditions de simple collision indispensables à notre étude. Un calcul grossier de la section efficace élastique de diffusion de H(1s) sur atome de césium pour une énergie de 100 eV, donne pour valeur $\sigma_{el} = 2,1 \times 10^{-14}$ cm^2, ce qui conduit à la valeur de : σ_{el} nl = 0,1. En ce qui concerne la section efficace d'attachement électronique σ_{1s-}, sa valeur est 2×10^{-16} cm^{-2} à 100 eV / 16 /. Dans les mêmes conditions de températures σ_{1s-} nl = 10^{-3}.

Afin de limiter la migration du césium qui s'échappe inévitablement par les orifices de passage du faisceau, on entoure la cellule par un cylindre de cuivre isolé thermiquement de la masse métallique de l'expérience, et on refroidit ce cylindre par un module thermoélectrique (Fig. 1) utilisant l'effet Peltier. La température atteinte est de l'ordre de 5°C, ce qui correspond, pour le césium, à une pression de vapeur saturante de l'ordre de 10^{-7} torr. Cela suffit à piéger la plus grande partie du césium qui s'échappe et ainsi permet de réduire la pollution de l'enceinte par le dépôt de césium. La chaleur dégagée sur la face chaude du Frigatron est évacuée au moyen d'un radiateur à circulation d'eau.

La consommation en césium de la cellule de diffusion était de $1,5 \times 10^{-2}$ $g.h^{-1}$, ce qui donnait une autonomie d'environ 140 heures.

E - Détection des produits de réaction

Cette partie du dispositif expérimental est constituée d'un moniteur d'une cage de Faraday et d'un ensemble de trois détecteurs de type Channeltron RTC modèle B 419 BL 01.

E.1 - Le moniteur

Quoique les signaux analysés soient pratiquement stables dans le temps, les effets d'une lente dérive soit de l'intensité d'atomes neutres, soit de la densité de vapeur de la cellule de diffusion, peuvent être compensés grâce à l'utilisation d'un moniteur.

Le moniteur est un multiplicateur d'électrons de type RTC B 419 BL semblable à ceux utilisés pour la détection des produits de réaction. Il est fixé dans l'enceinte à vide en face du diaphragme de sortie de la cellule à une distance horizontale de 9,2 cm du centre de la cellule et à 7° dans le plan vertical (Fig. 1).

Grâce à l'échancrure pratiquée dans la fente de sortie de la cellule de diffusion (§II.D.2), ce détecteur peut voir un signal provenant d'atomes neutres H(1s) élastiquement diffusés, et de particules inélastiquement diffusées. Le signal global mesuré par le moniteur est donc proportionnel au produit $I^{\circ}_{(1s)}$ de l'intensité du faisceau de H(1s) par n_{diff}, la densité de vapeur de césium de la chambre de diffusion :

$$I_{mon} \propto I^{\circ}_{(1s)} \cdot n_{diff} \qquad (12)$$

En fait, comme pour une énergie incidente donnée, $I^{\circ}_{(1s)}$ est proportionnel à l'intensité du faisceau incident de protons I^{+}_{o} par la densité de vapeur de césium $n_{neut.}$ de la cellule de neutralisation, le résultat est que le signal mesuré au moniteur rend compte de variations d'intensité sur I^{+}_{o}, $n_{neutr.}$ et $n_{diff.}$; de sorte que :

$$I_{mon} \propto I^{+}_{o} \cdot n_{neut.} \cdot n_{diff.} \qquad (13)$$

Le taux de comptage typique du moniteur est de 6 coups sec^{-1}.

E.2 - L'ensemble d'analyse

Il est constitué essentiellement des fentes d'analyse, d'un système de plaques de déviation électrostatiques et de trois détecteurs. L'ensemble est fixé sur un plateau qui peut tourner autour de l'axe vertical de la cellule de diffusion (voir Fig. 1). Le bord du plateau est muni d'un vernier circulaire visible de l'extérieur de l'enceinte afin de déterminer sa position ; l'échelle de ce vernier permet une précision de 30 secondes d'arc. La rotation du plateau est assurée par un moteur pas à pas programmable suivi d'un réducteur dont le rapport de réduction est de 1/1800ème ; mille pas du moteurs produisent approximativement 1° de rotation de l'ensemble d'analyse. Cet ensemble doit permettre la mesure simultanée des 3 types de particules créés dans la cellule de diffusion :

a) Des ions négatifs créés à partir de la réaction :

$$H(1s) + Cs \rightarrow H^- + Cs^+ \qquad (14)$$

b) Des protons résultants de la réaction :

$$H(1s) + Cs \rightarrow H^+ + Cs + e^- \qquad (15)$$

et

c) Des atomes d'hydrogène diffusés élastiquement

$$H(1s) + Cs \rightarrow H(1s) + Cs \qquad (16)$$

Dans notre gamme d'énergie nous ne considérerons pas les collisions inélastiques, telles que

$$H(1s) + Cs \rightarrow H(nl) + Cs \qquad (17)$$

à cause de la valeur de leur défaut d'énergie ($\Delta E > 10.15$ eV) la valeur de leur section efficace serait négligeable comparée avec la section efficace élastique totale. Pour ce qui est de l'excitation de la cible, le problème sera considéré dans le Chapitre IV.

Les trois types de particules sont diffusés dans une direction θ définie par 2 fentes rectangulaires de dimension : 0,4 x 3 et 0,6 x 3 mm^2 séparées de 100 mm ; ces fentes déterminent l'angle moyen de diffusion θ_L.

Les particules diffusées ont des trajectoires identiques jusqu'à ce qu'elles pénètrent dans un champ d'analyse qui séparera les composantes ioniques selon leur charge. Ce champ d'ana-

lyse est créé entre deux plaques cylindriques qui focaliseront légèrement les faisceaux ioniques séparés. Les deux faisceaux composés de H^+ et de H^- sont défléchis symétriquement par rapport à la direction du faisceau de neutres (qui est la direction θ_L) jusqu'à un angle de 20°. C'est selon ces trois directions qu'ils atteignent les trois détecteurs positionnés à l'intérieur d'une "boîte" bien isolée des champs parasites. Pendant l'expérience, leurs cônes étaient polarisés négativement à un potentiel de quelques dizaines de volts afin d'éviter la mesure d'un courant parasite d'électrons. La tension utilisée était déterminée expérimentalement, et se trouvait toujours inférieure en valeur absolue d'au moins 20 V à l'énergie du faisceau.

En ce qui concerne le Channeltron qui mesurait le courant de neutres, nous pensons que la détection du faisceau était rendue possible pour des énergies inférieures à approximativement 100 eV, à cause d'un dépôt de césium sur le cone émissif : ce dépôt ayant pour effet de réduire le travail de sortie de la surface sensible.

Pour une énergie de 70 eV, l'intensité du faisceau primaire de H^+ était de 4×10^{-12} A et pour l'angle $\theta_L = 0°$ le taux de comptage atteignait typiquement 8 coups.sec^{-1} sur la voie H^-. Dans les mêmes conditions expérimentales, la voie élastique indiquait 2 coups.sec^{-1} pour $\theta_L = 2°$.

Le réglage et la mesure de l'intensité du faisceau incident de protons, se faisait en amenant sur l'axe géométrique du

dispositif expérimental, une cage de Faraday montée sur le plateau tournant. Une fois le faisceau optimisé, une simple rotation du plateau amenait l'ensemble d'analyse dans la région angulaire intéressante (-5° → +15°).

F - Résolution angulaire du dispositif

La résolution angulaire de l'expérience est limitée par trois effets indépendants :

1 - la largeur finie des diaphragmes de collimation et d'analyse,
2 - la largeur énergétique du faisceau primaire,
3 - l'agitation thermique des atomes cibles.

Nous allons analyser séparément chaque effet afin de calculer la résolution totale en fonction de l'énergie du faisceau.

F.1 - Elargissement dû à la largeur finie des diaphragmes

La définition géométrique du faisceau incident de H(1s) a été étudiée (§ II.D.1). Nous avons supposé que la résolution angulaire (FWHM) due aux deux diaphragmes de collimation est la moitié de l'angle d'acceptance du système, c'est-à-dire $\Delta\theta_1 = 14'$. En l'absence d'information concernant les trajectoires des particules constituant le faisceau primaire, cette hypothèse empirique paraît être raisonnable.

La contribution des fentes rectangulaires d'analyse (§ II.E.2) a été étudiée par plusieurs auteurs / 9, 10, 11, 12 /.

Si l'on suppose que le faisceau d'atomes neutres d'hydrogène est quasiment cylindrique au cours de la traversée de la cible de diffusion, et si l'on considère une position θ_L de l'équipage mobile, la dimension finie des fentes d'analyse permet à des particules diffusées à des angles légèrement différents de θ_L d'atteindre les détecteurs. Dans le plan vertical, la deuxième fente d'analyse limite l'angle maximum de la trajectoire détectée ; cet angle, mesuré par rapport au plan horizontal a pour valeur : $\beta = 48'$.

Dans le plan horizontal le dispositif accepte des particules diffusées selon des angles dont la projection est comprise dans $\theta_L \pm \alpha$ avec, dans notre cas, $\alpha = 17'$.

Pour un angle θ_L donné, l'ensemble d'analyse acceptera des angles compris entre θ_M et θ_m définis comme suit :

$$\theta_M = \sqrt{(\theta_L + \alpha)^2 + \beta^2} \qquad (18)$$

$$\theta_m = \theta_L - \alpha \qquad (19)$$

Pour une énergie moyenne de 60 eV, les structures observées se trouvent au voisinage de $\theta_L = 3°$; $\Delta\theta_2$ a pour valeur :

$$\Delta\theta_2 = \theta_M - \theta_L = 23'$$

Le domaine de variation de $\Delta\theta_2$ est de 50' pour des angles proches de 0° à 20' au voisinage de 6°.

F.2 - Elargissement dû à la largeur énergétique du faisceau primaire

La largeur énergétique du faisceau ΔE (FWHM) était d'environ 1 eV pendant les mesures. Comme la position des structures "arc en ciel" est constante en fonction de l'angle réduit de diffusion $\theta_L E_L$ / 13 / où E_L est l'énergie du faisceau, la variation angulaire qui correspond à un écart énergétique ΔE est :

$$\Delta\theta_3 = \Delta E \frac{\theta_L}{E_L} = \Delta E \frac{E_L \theta_L}{E_L^2} \qquad (20)$$

Le pic principal de la structure "arc en ciel" du système CsH^- est localisée à la valeur $E_L\theta_L \sim 170$ eV.deg. ; de là, la variation angulaire sera :

$$\Delta\theta_3 = \frac{10\ 200'}{E_L^2} \qquad E_L \text{ en eV} \qquad (21)$$

$\Delta\theta_3$ varie de 6' à 40 eV et devient négligeable au-dessus de 100 eV.

F.3 - Elargissement dû au mouvement thermique de la cible

L'effet de l'agitation thermique d'une cible gazeuse ayant une distribution maxwellienne à la température T en interaction avec un faisceau monocinétique a été étudié en détail en / 14, 15 /. Dans le système de centre de masse la distribution d'énergie apparaît comme un élargissement supplémentaire en énergie du faisceau incident / 14 / :

$$E = \left[11,1 \frac{m}{(m+M)} KTE\right]^{1/2} \qquad (22)$$

m : masse du projectile

M : masse de l'atome du césium

E : énergie dans le centre de masse.

Ainsi pour la cible de vapeur de césium avec une distribution maxwellienne à la température T = 340°K on obtient un élargissement en énergie :

$$\Delta E = 0,05\ E_L^{1/2} \qquad (E_L \text{ et } \Delta E \text{ en eV}) \qquad (23)$$

Sur l'oscillation principale du "rainbow" $E\theta = 170$ (eV degré), on a donc une variation angulaire :

$$\Delta\theta = \frac{510}{E^{3/2}}$$

qui varie de 2' pour E = 40 eV et devient négligeable pour E > 100 eV.

Si nous considérons que les différentes causes d'élargissement sont indépendantes, la résolution angulaire totale $\Delta\theta_T$ peut être calculée approximativement par :

$$\Delta\theta_T = \left(\sum_{i=1}^{J} \Delta\theta_i^2\right)^{1/2} \qquad (24)$$

Le Tableau 1 représente la variation de $\Delta\theta_T$ en fonction de l'angle d'analyse, et ce, pour les deux énergies extrêmes de ce travail :

TABLEAU 1

θ_L	$\Delta\theta_T$	
	40 eV	500 eV
0°	50'	50'
1°	35'	34'
2°	20'	19'
4°	19'	18'

G - Procédure expérimentale

Le faisceau de protons traverse la cellule de neutralisation à vapeur de césium. A partir de la réaction quasi-résonnante / 10 /, dans les conditions de simple collision le faisceau sortant sur un faisceau mixte composé de H(1s) et de H(2s), tel que :

$$N_o = N_o^+ \sigma_{+o} \pi_{neut.} \qquad (25)$$

où $\pi_{neut/} = n_{neut.} l$ est le produit de n densité de la cible par l sa longueur efficace, σ_{+o} est la section efficace totale d'échange de charge pour la formation de tous les états neutres de l'hydrogène, N_o^+ est le flux initial de protons (particules. sec^{-1} à travers la surface unité) et N_o représente le flux total de neutres.

Considérons N_o en interaction avec la cellule de diffusion à vapeur de césium, de densité n_{diff} (particules.cm^{-3}).

Le flux élémentaires dN^- créé par attachement électronique et diffusé à l'angle θ, à l'intérieur d'un petit angle solide Ω à partir d'un élément dV du volume d'interaction, est proportionnel à la section efficace différentielle d'attachement électronique $(d\sigma_{1s-}/d\Omega)_\theta$ exprimée en $cm^2\ sr^{-1}$:

$$dN^- = N_o \left(\frac{d\sigma_{1s-}}{d\Omega}\right)_\theta n_{diff}\ \Omega\ dV \qquad (26)$$

L'angle du laboratoire θ_L est déterminé par la ligne joignant les centres des deux fentes d'analyse et l'axe du dispositif. Le volume d'interaction V à l'angle θ_L est le volume commun à la cellule de césium et au faisceau incident qui est "vu" à travers les fentes d'analyse. Si nous considérons les dimensions finies de ces fentes (0,4 x 3 et 0,6 x 3 mm^2), des particules peuvent atteindre les détecteurs si elles sont comprises dans des angles tels que $\theta_m < \theta < \theta_M$ où θ_m et θ_M ont été définis au § II.F.1.

Le flux de particules intégré sur le volume d'interaction est le signal mesuré $N_{(\theta_L)}$ et vaut :

$$N^-_{(\theta_L)} \sim n_{diff} \left(\frac{d\sigma_{1s-}}{d\Omega}\right)_{\bar{\theta}} \int_V N_o\ \Omega\ dV \qquad (27)$$

Dans cette expression $(d\sigma_{1s-}/d\Omega)_{\bar{\theta}}$ est la section efficace expérimentale moyennée sur l'intervalle θ_m, θ_M et correspondant à un angle $\bar{\theta}$ proche de θ_L ; pour $\theta_L > 1°$, on trouve que $\bar{\theta}$ est proche de $\left(\frac{\theta_M + \theta_m}{2}\right)$. Dans ces conditions, on peut confondre $\bar{\theta}$ avec θ_L avec une incertitude maximum de 6' à 1°.

L'intégrale est le facteur géométrique de l'appareil ; il dépend des dimensions et de la position des diaphragmes ainsi que de la valeur de l'angle de diffusion θ_L. Le facteur géométrique a été calculé par plusieurs auteurs / 9, 11 / dans l'hypothèse où le volume d'interaction n'est pas limité par la longueur de la cible pour les petits angles de diffusion. Dans ce cas, $N^-_{(\theta_L)}$ doit être corrigé par un terme multiplicatif proportionnel à sin θ_L.

Pour éviter une correction importante, une géométrie différente a été adoptée pour cet appareil. La longueur du volume d'interaction est limitée à 12 mm par les diaphragmes de la cellule de césium. Le diamètre du faisceau projectile dans la chambre de collision est de Ø 2 mm, ce qui est relativement grand par rapport à la longueur des fentes d'analyse. Cette géométrie permet une réduction de seulement 8 % du volume d'interaction quand $\theta_L = 6°$; elle est favorable dans notre cas si la position angulaire des structures (inférieure à 4°) est plus intéressante que la hauteur réelle des pics observés. En conclusion de cette analyse le flux de particules diffusé $N^-_{(\theta_L)}$ atteignant le détecteur, est considéré pour être proportionnel à la section efficace différentielle d'attachement électronique $(d\sigma_{1s^-}/d\Omega)_L$ dans le secteur angulaire $0 < \theta_L < 6$, où les mesures ont été faites.

De la même manière nous aurions montré que le flux de particules neutres diffusé, $N_{(\theta_L)}$ et atteignant le détecteur est

proportionnel à la section efficace différentielle élastique $(d\sigma_{1s}/d\Omega)_L$ dans le secteur angulaire $40' < \theta_L < 6°$ où les mesures ont été réalisées.

Nous ne tiendrons pas compte du flux de H^+ résultant de l'équation (15) à cause de sa très faible intensité. Cependant, pour l'angle $\theta_L = 0°$ et pour toutes les énergies, un petit pic de H^+ apparaît (de l'ordre de 3 % du signal de H^-) avec une largeur de 40' (FWHM). Le signal semble résulter d'un impact sur les surfaces du faisceau de $H_{(1s)}$ n'ayant pas interagi, et dont la largeur est précisément de 40'.

Les mesures se faisaient automatiquement chaque 5' d'arc et le temps d'une mesure était de l'ordre de 300 sec. ; ceci nous amenait à un temps total de manipulation de 24 heures pour une énergie considérée. Les deux côtés de l'angle 0 de diffusion étaient analysés pour localiser le vrai 0° par symétrie.

REFERENCES

1 - L. WAHLIN
Nuclear Instruments and Methods, 27, 55 (1964).

2 - B.L. DONNALLY, T. CLAPP, W. SAWYER et M. SCHULZ
Phys. Rev. Lett., 12, 205 (1964).

3 - A. CESATI, F. CRISTOFORI, L. MILLAZO COLLICK, P.G. SONA
Nucl. Energy, 13, 649 (1966).

4 - A.S. SCHLACHTER, P.J. BJORKHOLM, D.H. LOYD, L.W. ANDERSON et W. HAEBERLI
Phys. Rev., 177, 184 (1969).

5 - P. PRADEL, F. ROUSSEL, A.S. SCHLACHTER, G. SPIESS et A. VALANCE
Phys. Rev. A 10, 797 (1974).

6 - H.E. BETHE et E.E. SALPETER
Quantum Mechanics of one and two Electrons Atoms (1957).
(New York : Academic).

7 - J.B. TAYLOR et I. LANGMUIR
Phys. Rev., 51, 753 (1937).

8 - P. PRADEL, F. ROUSSEL, G. SPIESS
Rev. Sci. Instrum., 45, 49 (1974).

9 - E.A. SILVERSTEIN
Nucl. Instrum. Methods, 4, 53 (1959).

10 - L.G. FLIPPENKO
Zh. Tech. Fiz., 30, 57 (1960a).

L.G. FLIPPENKO
Sov. Phys. Tech. Phys., 5, 52 (1960b).

11 - J.T.C. KAN
Rev. Sci. Instrum., 44, 323 (1973).

12 - I. SAUERS et E.W. THOMAS
Rev. Sci. Instrum., 45, 809 (1974).

13 - C. LEHMAN et G. LEIBFRIED
Z. Physik, 172, 465 (1963).

14 - P.J. CHANTRY
J. Chem. Phys., 55, 2746 (1971).

15 - A. RUSSEK
Phys. Rev., 120, 1536 (1960).

16 - R.E. OLSON
Phys. Lett., 77 A, 143 (1980).

CHAPITRE III

A - Hamiltonien du système

B - Equations couplées du mouvement des noyaux

C - Etats adiabatiques et diabatiques

D - Approximation à deux états

D.1 - Généralités

D.2 - Matrice de diffusion

D.3 - Méthode semi-classique

D.3.a - Généralités

D.3.b - Le modèle Landau-Zener-Stuckelberg

D.3.c - Matrice de diffusion semi-classique

Nous allons présenter dans ce chapitre l'aspect théorique nécessaire dans le traitement du problème de collisions atomiques, en vue d'une étude des sections efficaces différentielles élastiques et d'attachement électronique du système HCs (Chapitre IV).

Le paragraphe A décrit l'hamiltonien total H du système exprimé dans différentes coordonnées (laboratoire, moléculaire). Cette description est basée sur l'idée importante de la séparation des mouvements électronique et nucléaire.

Dans le paragraphe B on présente les équations couplées des fonctions d'ondes nucléaires, qui contiennent les informations sur les probabilités de trouver le système dans un état électronique $|\varphi_i\rangle$ et dont la forme asymptotique conduit à l'amplitude de diffusion. Ensuite nous présentons dans le paragraphe C le choix de la base des états électroniques nécessaire pour la résolution des équations couplées. Le problème du choix de la base est dû au fait qu'en réalité on doit se limiter à un petit nombre d'états électroniques (base tronquée).

Le paragraphe D contient l'approximation à deux états et la résolution des équations couplées correspondantes par des méthodes quantique et semi-classique. Les matrices de diffusion quantique et semi-classique sont présentées dans ce paragraphe.

A - Hamiltonien du système

Le traitement quantique de la collision entre deux atomes A et B nécessite la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$(H - E)\,\psi = 0 \qquad (1)$$

où H est l'hamiltonien total du système.

L'idée principale pour toutes les approches quantiques du problème moléculaire est de prendre en considération la grande disparité de masse entre noyau m_n et électron m_e : $\frac{m_n}{m_e} > 10^3$. Pour des énergies pas trop élevées les noyaux se déplacent très lentement par rapport aux électrons, ce qui permet par la suite la séparation de l'hamiltonien total en deux termes :

$$H = T_N + H' \qquad (2)$$

T_N représente l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux (exprimé en unité atomique et en coordonnées arbitraires fixées dans l'espace) :

$$T_N = -\frac{1}{2M}\nabla^2_R = \frac{1}{2M}\vec{P}_N \cdot \vec{P}_N \qquad (3)$$

M est la masse réduite : $\frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$, M_A et M_B sont les masses des noyaux A et B. $\vec{P}_N$ est la quantité de mouvement nucléaire.

H' est la partie de l'hamiltonien qui contient les opérateurs d'énergie cinétique des électrons, d'interaction des électrons entre eux et avec les noyaux A et B et enfin, l'interaction coulombienne des noyaux.

$$H' = -\frac{1}{2}\sum_i \nabla^2_i - \sum_i \frac{Z_A}{r_{A_i}} - \frac{Z_B}{r_{B_i}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{Z_A Z_B}{R} \qquad (4)$$

Z_A , Z_B , r_{β_i} désignent respectivement les charges des noyaux A et B et la distance entre le noyau β et l'électron i. R est la distance internucléaire.

Les deux mouvements électronique et nucléaire étant très différents, on peut donc les traiter séparément : tout d'abord le mouvement rapide en considérant les particules lentes comme immobiles, et ensuite le mouvement des particules lentes. La première étape consiste donc à résoudre le problème électronique à noyaux fixes. On obtient ainsi une base d'états électroniques $\varphi_i(\vec{R}, \vec{r})$ ($\vec{r}$: ensemble des coordonnées électroniques). On résoud ensuite le problème du mouvement nucléaire en écrivant la fonction d'onde du système sous la forme :

$$\psi = \sum_i F_i(\vec{R})\,\varphi_i(\vec{R}, \vec{r}) \qquad (5)$$

et en la reportant dans l'équation de Schrödinger du système total pour calculer les $F_i(\vec{R})$.

Il y a donc développement de la fonction d'onde totale sur une base de fonctions correspondant aux noyaux fixés.

L'hamiltonien (2) peut être présenté dans un système d'axes fixes par rapport au laboratoire et lié au centre de masse. Pour des raisons de commodité, il est usuel de le repérer dans un système de coordonnées lié au mouvement de rotation de l'axe internucléaire R. Si l'on désigne par O le centre de masse des noyaux, par (Oxyz) le référentiel en rotation avec R, autour de O, et par (Ox'y'z') le référentiel fixé au laboratoire, il suffit en plaçant R le long de Oz de deux angles d'Euler (ϕ, θ)pour définir le passage de (Ox'y'z') à (Oxyz) par l'intermédiaire de la transformation :

$$X_i = X'_i \cos\theta \cos\phi + Y'_i \cos\theta \sin\phi - Z'_i \sin\theta$$

$$Y_i = - X'_i \sin\phi + Y'_i \cos\phi$$

$$Z_i = X'_i \sin\theta \cos\phi + Y'_i \sin\theta \sin\phi + Z'_i \cos\theta$$

Cette transformation a été étudiée dans le cadre des collisions par de nombreux auteurs dont (W.R. THORSON, 1960, J. Chem. Phys. 32, 1323)) et une étude systématique a été faite par J. BAUDON, (Proc. of the Summer School on Chemical Photophysics, Les Houches, 1979). L'expression de l'hamiltonien H exprimé dans le système de coordonnées en rotation avec l'axe internucléaire autour de O :

$$H = - \sum_i \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2} \right) + V$$

$$- \frac{1}{2 M R^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial R} \left(R^2 \frac{\partial}{\partial R} \right) + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left(\sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \right.$$

$$\left. + \frac{1}{\sin^2 \theta} \left(\frac{\partial}{\partial \phi} - i \cos \theta \, L_Z \right)^2 \right\}$$

$$+ \frac{1}{2 \mu R^2} \left\{ J^2_X + J^2_Y + J_+ Q_+ - J_- Q_- \right\}$$

avec

$$J_{\pm} = J_X \pm i \, J_Y$$

$$Q_{\pm} = \mp \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{i}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \phi} + \operatorname{cotg} \theta \, J_Z \qquad (5')$$

B - Equations couplées du mouvement des noyaux

En considérant la fonction d'onde du système (5) développée sur une base de fonctions d'ondes électroniques $\varphi_i (\vec{R}, \vec{r})$, où R intervient seulement comme paramètre et non pas en tant que variable dynamique ; la substitution de cette expression de la fonction d'onde totale (5) dans l'équation de Schrödinger (1) et l'intégration sur toutes les coordonnées électroniques après avoir multiplié par $\varphi^*_i (\vec{R}, \vec{r})$ conduit à un système d'équations des fonctions d'ondes des noyaux.

Il est utile de définir d'abord les matrices nécessaires pour la présentation du système d'équations couplées :

1 - $V_{jK}(\vec{R}) = \langle \varphi_j | H' | \varphi_K \rangle$ sont les éléments de matrice de la la partie H' de l'hamiltonien total, l'intégration porte sur toutes les coordonnées électroniques.

2 - $\vec{P}_{jK}(\vec{R}) = \langle \varphi_j | \vec{P}_N | \varphi_K \rangle$ sont les éléments de matrice résultant de l'action de l'opérateur de quantité de mouvement nucléaire $\vec{P}_N$ sur les fonctions d'ondes électroniques.

3 - $$\underline{T} = \underline{1}\, T_N + \frac{1}{2M}(\vec{\underline{P}} \cdot \vec{\underline{P}} + \vec{P}_N \cdot \vec{\underline{P}}) + \frac{1}{M}\vec{\underline{P}} \cdot \vec{P}_N$$

est la matrice de l'opérateur de l'énergie cinétique des particules en collision. $\underline{1}$ est la matrice de l'opérateur unité.

Les équations couplées en forme matric ielle sont :

$$(\underline{T} + \underline{V}(\vec{R}) - \underline{1}\, E)\, F(\vec{R}) = 0 \qquad (6)$$

Leur résolution nécessite la détermination des matrices $\underline{V}(\vec{R})$ et $\underline{P}(\vec{R})$.

Le développement (5) de la fonction d'onde totale peut être interprété en considérant que $|\varphi_i(\vec{r}, \vec{R})\rangle$ décrit un état électronique du système pour chaque valeur R, alors que $F_i(\vec{R})$

décrit le mouvement des noyaux et contient l'information sur la probabilité de trouver le système dans l'état électronique $|\varphi_i\rangle$.

La forme asymtotique de $F_i(\vec{R})$ conduira ainsi aux amplitudes de diffusion et aux sections efficaces de collision. Ainsi les équations (6) peuvent être qualifiées d'équations couplées pour le mouvement des noyaux.

C - Etats adiabatiques et diabatiques

Le système d'équations couplées (6) peut être résolu en utilisant, entre autres, deux bases particulières :

a) La base adiabatique φ_i^a qui diagonalise l'hamiltonien électronique H', dans cette base, les couplages entre états électroniques sont dus au mouvement des noyaux.

Les états adiabatiques satisfont à la règle de non-croisement des états de même symétrie (J. VON NEUMANN, et E.P. WIGNER, 1929, Physik. Z., 30, 467 ; L.D. LANDAU et E. LIFSCHITZ, Mécanique Quantique, 1967, Edition de Moscou). Leurs courbes peuvent présenter des croisements évités ou des anti-croisements.

Le couplage entre deux états adiabatiques s'exprime par la relation (M.S. CHILD, Molec. Collis. Theory, 1974, Academic Press) :

$$\langle \varphi_i \, | \nabla_R | \, \varphi_j \rangle = - \frac{\langle \varphi_i \, | \nabla_R V | \, \varphi_j \rangle}{E_i - E_j}$$

où V (R) représente la partie H' (formule (2)) qui contient ce que l'on choisit pour interaction.

Au voisinage d'un point de croisement évité $(E_i - E_j)$ devient très petit et on a alors un couplage radial très important. Ce couplage est considéré comme responsable des transitions inélastiques dans le cadre d'une présentation adiabatique. Le terme du couplage du deuxième ordre de la formule (5') en $\frac{\partial^2}{\partial R^2}$ est généralement négligé, vu son effet très faible dans le processus inélastique.

b) La base diabatique

Il est prouvé par la théorie et par l'expérience que les particules en collision ne suivent pas toujours les trajectoires imposées par les courbes d'interaction adiabatique. C'est le cas au voisinage d'un point de croisement évité. Il correspond au fait que si deux courbes adiabatiques de même symétrie se rapprochent l'une de l'autre lors d'un "étranglement", la règle de non-croisement impose un changement important aux fonctions d'ondes correspondantes. Pour des particules qui se déplacent à une vitesse élevée le long de ces courbes, leur temps de séjour au voisinage du point de croisement est trop court, ne permettant pas ainsi aux électrons d'ajuster adiabatiquement leurs positions. Le système effectue dans ce cas une violation de règle de non croisement et évolue sur une courbe de potentiel diabatique : transition non adiabatique (W. LICHTEN, Phys. Rev., 164, 131 (1967)).

La notion d'états adiabatiques, bien qu'elle soit de grande utilité en physique moléculaire, n'est pas toujours la

plus appropriée à résoudre le problème de collision ; cependant, il est plus difficile d'obtenir pour les états diabatiques une présentation unique et rigoureuse comme celle des états adiabatiques (F.T. SMITH, Phys. Rev., 179, 111 (1969)). F.T. SMITH a montré que le problème de collision peut être défini à l'aide de trois matrices : la matrice potentiel $[V_{ij}]$ définie dans (6), la matrice de quantité de mouvement radial et la matrice contenant seulement les opérateurs du moment angulaire.

Dans un système de coordonnées moléculaires et en absence du couplage rotationnel (on va s'intéresser dans cette étude seulement au couplage radial), la présentation matricielle de l'équation de Schrödinger des états stationnaires pour une onde partielle ℓ est de la forme (F.T. SMITH, Phys. Rev., 179, 111 (1969)) :

$$(\underline{T} + \underline{V}(R) - \underline{1}\, E)\, F_{\ell}(R) = 0 \qquad (7)$$

(les notations ont été déjà explicitées lors de la formule (6)).

$$\underline{T} = \underline{1}\, T_N + \frac{1}{2M} \{ P^2(R) + \left(\frac{1}{i}\right) \left[\frac{\partial P}{\partial R} + 2 P(R) \frac{\partial}{\partial R} \right] \}$$

$$+ \underline{1}\, \frac{\ell(\ell+1)}{2 M R^2}$$

$$[P(R)]_{ij} = - i \langle \varphi_i \mid \frac{\partial}{\partial R} \mid \varphi_j \rangle$$

Différentes présentations peuvent être réalisées suivant le choix d'une transformation unitaire $\underline{C}$ (R) agissant sur l'équation matricielle (7).

Les formulations adiabatique et diabatique correspondent au choix de $\underline{C}$ (R) diagonalisant $\underline{V}$ (R) ou $\underline{P}$ (R) respectivement. SMITH a montré qu'il est possible de définir une matrice unitaire $\underline{C}$ (R) tel que $\underline{P}$ (R) devienne une matrice nulle dans une formulation diabatique. Ainsi les équations radiales couplées dans cette formulation deviennent :

$$\left[\underline{1} \frac{d^2}{dR^2} + \underline{k}^2 - 2M \underline{V}(R) - \underline{1} \frac{\ell(\ell+1)}{R^2} \right] F_\ell(R) = 0 \qquad (7')$$

$\underline{k}^2$ est la matrice diagonale des nombres d'ondes ($k = \sqrt{2mE}$). Le système d'équations couplées (7') qui ne contient que des dérivées secondes par rapport à R peut être résolu de façon numérique approchée. Différentes méthodes ont été proposées.

Nous évoquons ici la méthode log-dérivative (B.R. JOHNSON, J. Computational Phys., 13, 445 (1973)) et la méthode de Numerov.

La méthode "log-dérivative" utilise un algorithme simple pour la résolution numérique de l'équation de Riccati pour la dérivée logarithmique de la fonction d'onde. Ses avantages par rapport à la méthode de Numerov (A.C. ALLISON, J. Computational Phys., 6, 378 (1970)) consistent dans la facilité de commencer

l'intégration dans la région classiquement interdite et dans le temps de calcul. L'utilisation d'un programme de R. OLSON sur la méthode log-dérivative a donné les ordres de grandeur du temps machine nécessaire. Comme on le verra dans la suite, cette méthode est plus coûteuse que celle utilisée dans la suite (méthode JWKB généralisée à plusieurs voies).

D - Approximation à deux états

D.1 - Généralités

Cette approximation est basée sur le fait qu'une région du potentiel caractérisée par un couplage non-adiabatique important entre deux états moléculaires peut être décrit généralement par ces deux états seulement, si les écarts en énergie potentielle avec les autres états sont assez grands. Cette réduction de nombre des états dans (5) représente, d'une part, une simplification importante du problème, d'autre part, elle conduit à une simplification des représentations adiabatique et diabatique. La fonction d'onde totale dans (5) peut s'exprimer soit dans une base adiabatique $\{\varphi^a_1, \varphi^a_2\}$ ou une base diabatique $\{\varphi^d_1, \varphi^d_2\}$. En formulation diabatique, la matrice potentielle est de la forme :

$$\underline{V}^d(R) = \begin{pmatrix} V^d_{11} & V^d_{12} \\ V^d_{12} & V^d_{22} \end{pmatrix} \qquad (8)$$

et se laisse diagonaliser par la matrice unitaire $\underline{C}$ (R) :

$$\underline{C}\ (R) = \begin{pmatrix} \cos\ \alpha\ (R) & \sin\ \alpha\ (R) \\ -\sin\ \alpha\ (R) & \cos\ \alpha\ (R) \end{pmatrix} \qquad (9)$$

avec :

$$\operatorname{tg}\ (2\ \alpha\ (R)) = \frac{2\ V^d_{12}}{V^d_{22} - V^d_{11}} = \frac{2\ V^d_{12}}{\Delta V\ (R)} \qquad (10)$$

Le passage vers les potentiels adiabatiques E (R) est assuré par la transformation $\underline{E} = \underline{C}^+\ \underline{V}\ \underline{C}$:

$$\underline{E}\ (R) = \begin{pmatrix} E_{11}\ (R) & 0 \\ 0 & E_{22}\ (R) \end{pmatrix} \qquad (11)$$

Les potentiels E_{11} et E_{22} s'expriment en fonction des potentiels diabatiques V_{jK} sous la forme :

$$E_{11}\ (R) = \frac{1}{2}\ (V^d_{11} + V^d_{22}) + VSQ$$

$$E_{22}\ (R) = \frac{1}{2}\ (V^d_{11} + V^d_{22}) - VSQ \qquad (12)$$

$$VSQ = \sqrt{\Delta\ V\ (R)^2 + 4\ V^d_{12}}$$

La matrice $\underline{P}$ (R) contenue dans $\underline{T}$ de la formule (7) se présente à l'aide de la transformation unitaire :

$$\underline{P}^{A}(R) = \frac{1}{i}\,\underline{C}^{+}(R)\,\frac{d}{dR}\,\underline{C}(R) = i\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}\frac{d}{dR} \qquad (13)$$

avec :

$$\frac{d\,\alpha(R)}{dR} = \left[\Delta V(R)\,\frac{d}{dR}\,V_{12}^{d} - V_{12}^{d}\,\frac{d}{dR}\,\Delta V(R)\right] / 4\,VS\,Q^{2} \qquad (14)$$

Cette formulation est très simple ainsi que celle assurant le passage vers des états diabatiques à partir des états adiabatiques.

Dans l'étude du cas particulier : (CsH) présentée au Chapitre 3 , ne connaissant pas les fonctions d'onde moléculaire adiabatique de CsH, on ne peut connaître le couplage non-adiabatique, alors on a utilisé le terme d'interaction dans la base diabatique donnée par les formules d'OLSON (R. OLSON, Phys. Lett. 77A, 143, 1980).

Nous allons nous intéresser dans les chapitres suivants à la résolution des équations couplées dans le cadre de l'approximation à deux états.

D.2 - Matrice de diffusion

Le comportement asymptotique de la fonction d'onde à grande distance internucléaire, où les potentiels et les couplages s'annulent, s'exprime en terme de combinaisons linéaires des

fonctions $k_i R\, j_l (k_i R)$ et $k_i R\, n_l (k_i R)$ où j_l et n_l désignent respectivement les fonctions de Bessel et de Neumann ; k_i est le nombre d'ondes sur la voie i. Les coefficients du développement s'obtiennent par projection des solutions numériques sur les fonctions $k_i R\, j_l (k_i R)$ et $k_i R\, n_l (k_i R)$.

La forme asymptotique des solutions correspondant à un problème de collision où la voie d'entrée est repérée par i, s'exprime par les combinaisons particulières (N.F. MOTT et H.S.W. MASSEY (1965) the Theory of Atomic Collisions, Oxford Clarendon Press) :

$$F_{l,i}(R) \underset{R \to \infty}{\sim} k_i^{1/2} \left[(k_i R)\, j_l (k_i R) - R^l_{ii} (k_i R)\, n_l (k_i R) \right]$$

$$F_{l,j}(R) \underset{R \to \infty}{\sim} - k_i^{1/2} (k_j R)\, n_l (k_j R)\, R^l_{ij} \qquad (16)$$

qui font apparaître les éléments de la matrice réactance $\underline{R}$. La matrice de diffusion $\underline{S}$ est reliée à la réactance par la formule :

$$\underline{S}^{\ell} = (\underline{1} - i\, \underline{R}^{\ell})^{-1} (\underline{1} + i\, \underline{R}^{\ell})$$

La matrice $\underline{S}$, qui est unitaire et symétrique, est un élément essentiel dans la détermination des différentes grandeurs caractérisant les processus de collision. Ainsi les amplitudes de diffusion $f_{ij}(\theta)$ et les sections efficaces différentielles $\sigma(\theta)$ et totale σ se présentent en terme de la matrice $\underline{S}$ (voir par exemple M.S. CHILD, Molec. Collis. Theory (1974) Academic Press) :

$$f_{ij}(\theta) = \frac{1}{2\,i\,[k_i\,k_j]^{1/2}} \sum_{l=o}^{\infty} (2\,l+1)\,(S_{ij}^{(l)} - \delta_{ij})\,P_l(\cos\theta)$$

$$\sigma_{ij}(\theta) = \left(\frac{k_j}{k_i}\right) |f(\theta)|^2 = \frac{1}{4\,k_i^2} \left| \sum_{l=o}^{\infty} (2\,l+1)\,(S_{ij}^{l} - \delta_{ij})\,P_l(\cos\theta) \right|^2$$

$$\sigma_{ij} = \frac{\pi}{k_i^2} \sum_{l=o}^{\infty} (2\,l+1)\,|S_{ij}^{l}|^2 \qquad (17)$$

où δ_{ij} est le symbole de Kronecker.

Une des difficultés inhérentes au traitement quantique des équations couplées est le temps considérable de calcul. Ce temps considérable, dans notre cas est dû à la présence de potentiels d'interaction de très longues portées (trajectoire coulombienne voie de sortie $Cs^+ + H^-$) et d'un nombre important d'ondes partielles pour la gamme d'énergie que nous avons traitée (1 600 ondes partielles à une énergie de collision de 100 eV). Etant donné le coût trop onéreux du traitement quantique, nous avons effectué les calculs à l'aide d'une méthode JWKB généralisée à plusieurs voies (B.R. JOHNSON, Chem. Phys. 2, 381 (1973)). On peut résumer les avantages de cette approximation JWKB par :

1 - Temps réduit de calcul.

2 - Précision satisfaisante en comparaison avec le calcul quantique.

3 - Interprétation physique plus claire des phénomènes.

La formulation JWKB du problème de collision à plusieurs voies permet de présenter la matrice $\underline{S}$ sous la forme :

$$\underline{S} = - \tilde{\underline{G}} \, \tilde{\underline{S}} \, (R_f) \, \tilde{\underline{G}}^{+}$$

avec

$$\tilde{\underline{G}} = \exp \left\{ i \int_{R_f}^{\infty} (\underline{K} (R) - \underline{K} (\infty)) \, dR - \underline{K} (\infty) \, R_f + \underline{1} \, 1 \, \frac{\pi}{2} \right\}$$

R_f est la distance internucléaire à partir de laquelle le couplage s'annule. $\tilde{\underline{G}}^{+}$ est la matrice transposée de $\tilde{\underline{G}}$ et $\underline{K}$ représente la matrice correspondant aux nombres d'ondes des différentes voies. La matrice $\underline{S}$ (R_f) a les mêmes propriétés que la matrice $\underline{S}$ (unitaire et symétrique). Un des moyens pour déterminer la matrice $\tilde{\underline{S}}$ (R_f) est la résolution de l'équation matricielle (B.R. JOHNSON, Chem. Phys. 2, 381 (1973)) :

$$\underline{U}' \, (R, R_o) = i \, \underline{K} \, (R) \, \underline{U} \, (R, R_o)$$

La relation entre $\underline{U}$ et $\underline{S}$ est explicitée dans la référence précédente par la formule (61), l'opérateur $\underline{U}$ est l'opérateur d'évolution. R_o est le point tournant le plus à gauche.

Une possibilité de résolution est la méthode exponentielle de MAGNUS (W. MAGNUS, Commun. Pure Appl. Math. 7, 649 (1954)) qui consiste à chercher une solution de la forme (première approximation de MAGNUS) :

$$\underline{U} \, (R_f, R_o) = e^{\, i \int_{R_o}^{R_f} \underline{K} \, (R) \, dR}$$

Cette méthode a l'avantage de conserver l'unitarité de la matrice $\underline{U}$ (R_f, R_o). Afin d'obtenir la solution exacte de cette équation différentielle, nous avons appliqué la procédure proposée par (S. CHAN, J.C. LIGHT and J. LIN, J. Chem. Phys. 49 (86) (1968)). Elle consiste à diviser l'intervalle d'intégration initiale en petits sous-intervalles et d'appliquer la première approximation de MAGNUS à chacun d'eux.

La méthode converge vers la solution exacte en augmentant le nombre de sous-intervalles.

Nous avons obtenu ainsi des résultats comparables avec ceux de la méthode log-dérivative (quantique). (Appendice 2)

D.3 - Méthode semi-classique (trajectoire classique)

3.a - Généralités

Il est souvent plus avantageux de remplacer l'approche quantique du problème de collision (où les noyaux sont décrits à l'aide des fonctions d'ondes) par une approche semi-classique plus simple qui consiste à scinder le problème général du mouvement électro-nucléaire couplé en deux parties :

- un traitement quantique du mouvement rapide des électrons.
- un traitement classique du mouvement lent nucléaire.

Pour des énergies cinétiques pas trop élevées des noyaux on peut donc introduire une trajectoire R = R (t) pour

décrire classiquement le mouvement des noyaux et considérer l'hamiltonien comme dépendant du temps par l'intermédiaire de R. Cette méthode semi-classique porte aussi le nom de méthode de la trajectoire classique, elle a été introduite par (N.F. MOTT, et H.S.W. MASSEY (1965), The Theory of Atomic Collisions", Oxford Univ. Press, London and New York).

L'évolution de la fonction d'onde électronique dans le temps est alors décrite par :

$$H' (\vec{r}, \vec{R}(t)) \psi (\vec{r}, t) = i \frac{\partial \psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \qquad (18)$$

Le choix de la trajectoire est un problème en lui-même indépendamment de l'équation (18).

Pour développer $\psi (\vec{r}, t)$ on utilise la base adiabatique $\{ \varphi_1{}^a (\vec{r}, \vec{R}) , \varphi_2{}^a (\vec{r}, \vec{R}) \}$ défini par :

$$H' (\vec{r}, \vec{R}) \varphi_j{}^a (\vec{r}, \vec{R}) = E_j^a (R) \varphi_j{}^a (\vec{r}, \vec{R}) \qquad (19)$$

Si $\vec{R}$ était indépendant du temps, la solution serait :

$$\varphi_j{}^a (\vec{r}, \vec{R}) \exp (- i E_j^a (R) t)$$

Mais, comme $\vec{R}$ dépend du temps, on a pour solution non perturbée :

$$\varphi_j{}^a (\vec{r}, \vec{R}(t)) \exp (- i \int^t E_j^a (R(t)) dt)$$

d'où le développement :

$$\psi(\vec{r}, t) = \sum_j^2 a_j(t) \varphi_j^a(\vec{r}, \vec{R}(t)) \, e^{-i \int E_j^a \, dt} \qquad (20)$$

Remplaçant $\psi(\vec{r}, t)$ dans (18) et en projetant sur les $\langle \varphi_i^a |$, on obtient le système d'équations couplées :

$$i \frac{da_j}{dt} = \sum_i a_i \langle \varphi_j^a | - i \frac{\partial}{\partial t} | \varphi_i^a \rangle \exp\left[i \int^t (E_i^a - E_j^a) \, dt \right] \qquad (21)$$

comme la dépendance en temps de la fonction φ_j^a provient de l'équation horaire $\vec{R}(t)$, on peut réexprimer l'élément de matrice $\frac{d}{dt}$ en fonction des coordonnées :

$$\frac{d}{dt} = \frac{dR}{dt} \frac{\partial}{\partial R} + \frac{d\theta}{dt} \frac{\partial}{\partial \theta}$$

R et θ repèrent en coordonnées polaires les trajectoires $\vec{R}(t)$; $\frac{dR}{dt}$ et $\frac{d\theta}{dt}$ sont les vitesses radiale v_R et angulaire instantanées de la particule sur sa trajectoire.

On constate que la méthode semi-classique fait apparaître par l'intermédiaire de $\frac{d}{dt}$ les termes de couplage radial $\frac{\partial}{\partial R}$ entre états de même symétrie, et les termes de couplage rotationnel $\frac{\partial}{\partial \theta}$ entre états de symétries différentes.

L'élément matriciel de couplage dans (21) s'écrit, en introduisant une longueur caractéristique δR :

$$U_{ij} = v_R \langle \varphi^a_i | - i \frac{\partial}{\partial R} | \varphi^a_j \rangle = \frac{v_R}{\delta R}$$

avec : $$R = \frac{1}{|\langle \varphi^a_i | \frac{\partial}{\partial R} | \varphi^a_j \rangle|}$$

δR est une longueur caractérisant un domaine où φ^a_i et φ^a_j changent de façon significative.

Le couplage dans ce cas est petit quand le traitement de perturbation est valable, condition traduite par

$$U_{ij} << |E^a_i - E^a_j| = \Delta E^a_{ij}$$

d'où la condition de petit couplage : $\frac{v_R}{R} << \Delta E^a_{ij}$.

La quantité $(\frac{\delta R}{v_R} \Delta E^a_{ij})$ est la généralisation du paramètre de MASSEY. Lorsque deux niveaux φ^a_i et φ^a_j se rapprochent en $R = R_x$, on a donc un couplage important et $\Delta E^a_{ij}(R_x) < \frac{v_R}{R}$. Si les écarts des deux états $|\varphi^a_i\rangle$ et $|\varphi^a_j\rangle$ avec tous les autres états $|\varphi^a_K\rangle$ sont assez grands et si le paramètre de MASSEY entre i ou j et les états K sont grands ($>> 1$), alors le processus inélastique peut être décrit sur une base de deux états électroniques ; c'est l'approximation à deux états formulées déjà dans le paragraphe D1

3.b - Le modèle Landau-Zener-Stuckelberg (LZS)

Probabilité de transition semi-classique : le modèle L.Z.S. propose une expression simple de la probabilité de transition inélastique pour deux courbes de potentiel en leur point de croisement. Ce modèle est basé sur les approximations formulées dans les chapitres précédents : la représentation du mouvement des noyaux de façon classique par une trajectoire et l'approximation à deux états. D'autre part, dans ce modèle le choix d'une base pour représenter les deux états est à préciser. Considérons ici deux fonctions d'onde adiabatiques φ^a_1 et φ^a_2, de même symétrie; associées aux niveaux adiabatiques E^a_1 et E^a_2. Une transition non-adiabatique entre ces niveaux implique que les fonctions φ^a_1 et φ^a_2 doivent dépendre de R d'une façon très critique sur un certain intervalle δR.

Il est avantageux dans ce cas d'utiliser une base adiabatique $\{\varphi^d_1 , \varphi^d_2\}$ dont la dépendance en R est très faible. Les éléments matriciels correspondants sont :

$$\underline{V}(R) = \begin{pmatrix} V^d_{11} & V^d_{12} \\ V^d_{12} & V^d_{22} \end{pmatrix}$$

avec $V^d_{ij} = \langle \varphi^d_i \mid H' \mid \varphi^d_j \rangle$.

Ce changement de présentation est obtenu au moyen d'une transformation unitaire $\underline{C}$ (R) (paragraphe 4). Une autre

approximation restant encore à formuler est le choix d'une expression approchée pour les éléments matriciels V^d_{ij} ; dans le cas unidimensionnel, on développe V^d_{ij} en série de $Y = R - R_x$ en retenant seulement les deux premiers termes :

$$V^d_{12} = V^d_{12}\ (R_x) + Y\ (\frac{d\ V^d_{12}}{dR})_{R_x}$$

$$V^d_{11} = V^d_{11}\ (R_x) + Y\ (\frac{d\ V^d_{11}}{dR})_{R_x}$$

$$V^d_{22} = V^d_{22}\ (R_x) + Y\ (\frac{d\ V^d_{22}}{dR})_{R_x}$$

$$V^d_{22} - V^d_{11} = Y\ (\frac{d\ V^d_{22}}{dR} - \frac{d\ V^d_{11}}{dR})_{R_x} = Y\ \Delta F$$

Le point R_x est défini par $V^d_{11}\ (R_x) = V^d_{22}\ (R_x)$.

Le développement de la fonction d'onde totale $\psi\ (\vec{r},\ t)$ sur une base diabatique est de la forme :

$$\psi\ (\vec{r},\ t) = C_1\ (t)\ \varphi^d_1\ e^{-\ i \int^t V^d_{11}\ dt'} + C_2\ (t)\ \varphi^d_2\ e^{-\ i \int^t V^d_{22}\ dt'}$$

Remplaçant $\psi\ (\vec{r},\ t)$ dans (18) et en projetant sur $\langle \varphi^d_1 |$ et $\langle \varphi^d_2 |$, on obtient le système d'équations couplées :

$$i \frac{d C_1}{dt} = V_{12}^d \exp \{ - i \int^t [V_{22}^d - V_{11}^d] dt' \} C_2$$

$$i \frac{d C_2}{dt} = V_{12}^d \exp \{ i \int^t [V_{22}^d - V_{11}^d] dt' \} C_1 \qquad (22)$$

ZENER a résolu ce système d'équations en adoptant des approximations simplificatrices :

$$V_{12}^d = \text{const.} \quad \text{et} \quad Y = R' - R_x = vt \quad \text{(vitesse constante)}.$$

Les probabilités obtenues sont les probabilités LANDAU-ZENER :

$$|C_2 (\infty)| = \sqrt{1 - e^{2\pi\gamma}}$$

$$|C_1 (\infty)| = \sqrt{1 - |C_2 (\infty)|^2} = e^{-\pi\gamma}$$

avec $\gamma = \dfrac{V_{12}^2}{v \left| \dfrac{\Delta F}{} \right|}$

qui représentent des modules d'amplitudes pour $R \ll R_x$; c'est-à-dire dans le cas où le point tournant R_t est suffisamment éloigné du point de croisement. Une forme plus générale de la probabilité de transition pour un double passage en R_x, qui tient compte de la phase de ces amplitudes s'écrit sous la forme :

$$P_{12} = 4 P (1 - P) \sin \left(\int_o^\tau (E_{22}^a - E_{11}^a) d\tau + \chi (\ell) \right) \qquad (23)$$

$P = \exp (- 2 \pi \gamma)$ est la probabilité de suivre une trajectoire diabatique lors d'un passage par R_x et $\chi (\ell)$ est une phase

lorsque

qui dépend de γ. Une expression analytique de χ (ℓ), $R << R_x$ est donnée par (M.S. CHILD, Mol. Phys. 16, 313 (1969) ; L.P. KOTOVA, Sov. Phys. JETP 28, 719 (1969)) :

$$\chi(\ell) = \frac{\pi}{4} - \gamma + \gamma \ln \gamma - \text{Arg } \Gamma (1 + i \gamma)$$

La généralisation du modèle LANDAU-ZENER pour des cas où V_{12}^d et la vitesse ne sont plus constantes, a fait l'objet de différentes études menées essentiellement par deux équipes : B.N.O. (V.K. BYKHOVSKII, E.E. NIKITIN, M. Va. OVSCHINIKOVA, JETP 20, 500 (1965)) et D.T. (J.B. DELOS, W.R. THORSON, Phys. Rev. A6, 728 (1972)). B.N.O. ont tenu compte de l'existence de points tournants sur les trajectoires réelles, points en lesquels la vitesse radiale s'annule (v = o). Ceci les a conduit à introduire une trajectoire moyenne définie par un potentiel linéaire. Le modèle B.N.O. a été repris par DELOS et THORSON (D.T.) et généralisé en tenant compte de la courbure des potentiels ainsi que de la variation de V_{12}^d avec R. Les deux modèles donnent des expressions de probabilités de transitions en fonction d'un certain nombre de paramètres dont le sens physique n'est pas toujours évident et seulement pour certaines valeurs limites de ces paramètres, là où les modèles B.N.O. et D.T. ne présentent pas une différence appréciable par rapport au modèle LANDAU-ZENER (T.P. DINTERMAN, J.B. DELOS, Phys. Rev. A15, 463 (1977)). Autrement ce modèle nécessite une intégration numérique des équations couplées dans le domaine où le point tournant est au voisinage de R_x, ce qui rend plus difficile l'interprétation des résultats par rapport à ce que permet de faire une formule analytique.

3.c - Matrice de diffusion semi-classique

Dans les conditions semi-classiques, les éléments de la matrice de diffusion peuvent être écrites approximativement (J.B. DELOS, W.R. THORSON, Phys. Rev. A6, 728 (1972)) par les relations :

$$S_{ij}^{\ell} \simeq A_{ij}^{\ell} \exp \left[i \left(\eta_{i\ell} + \eta_{j\ell} \right) \right] \qquad (24)$$

$\eta_{i\ell}$ et $\eta_{j\ell}$ représentent les déphasages élastiques semi-classiques sur les voies adiabatiques et A_{ij} sont les éléments de la matrice réduite de diffusion qui peut être déterminée par la solution des équations couplées semi-classiques. Une écriture détaillée des éléments S_{ij} est :

$$S_{11}^{\ell} \simeq \left[1 - \exp \left(- 2 \beta \right) \right] \exp \left[2 i \left(\eta_{i\ell} + \chi \left(\ell \right) \right] \right.$$

$$\left. + \exp \left(- 2 \beta \right) \exp \left[2 i \left(\eta_{1\ell} - \sigma \right) \right] \right.$$

$$S_{12} = S_{21} \simeq - \exp \left(- \beta \right) \left(1 - \exp \left(- 2 \beta \right) \right)^{1/2}$$

$$\left\{ \exp \left[i \left(\eta_{1\ell} + \chi \left(\ell \right) \right) + i \left(\eta_{2\ell} + \sigma \right) \right] \right. \qquad (25)$$

$$\left. - \exp \left[i \left(\eta_{1\ell} - \sigma \right) + i \left(\eta_{2\ell} - \chi \left(\ell \right) \right) \right] \right\}$$

$$S_{22} \simeq \exp \left(- 2 \beta \right) \exp \left[2i \left(\eta_{2\ell} + \sigma \right) \right]$$

$$\left. + \left(1 - \exp \left(- 2 \beta \right) \right) \exp \left[2i \left(\eta_{2\ell} - \chi \left(\ell \right) \right] \right.$$

exp (- 2 β) peut être présenté comme étant la probabilité de transition non-adiabatique lors d'un seul passage par le point de croisement R_X. Ceci est valable dans tout le domaine où le point tournant est suffisamment éloigné de R_X. σ est la phase due à la possibilité de suivre des trajectoires diabatique et adiabatique en passant par R_X. Son expression analytique est donnée par A.D. BRANDRAUK, M.S. CHILD (Molec. Phys., 19, 95 (1970)) et A. BARANY (J. Phys. B. : Atom. Mol. Phys. 12, 2841 (1979)) :

$$\sigma = \lim_{R \to \infty} \left(\int_{R^a_{t_1}}^{R} k_1 (R)\, dR - \int_{R^d_{t_1}}^{R} k_1^d (R)\, dR \right)$$

$$= \lim_{R \to \infty} \left(\int_{R^d_{t_2}}^{R} k_2^d (R)\, dR - \int_{R^a_{t_2}}^{R} k_2 (R)\, dR \right)$$

$R^{a,d}_{t_{1,2}}$ sont les points tournants des voies diabatiques et adabiatiques. L'expression précédente de σ en termes adiabatiques et diabatiques permet d'introduire des déphasages élastiques sur les potentiels diabatiques dans les éléments de la matrice $\underline{S}$:

$$\eta^d_{1\ell} = \eta_{1\ell} - \sigma \quad , \qquad \eta^d_{2\ell} = \eta_{2\ell} + \sigma$$

Pour la diffusion élastique relative à une seule voie, la relation semi-classique entre déphasage et fonction de déflexion est bien établie. Dans le cas de diffusion élastique ou inélastique sur plusieurs voies, la relation entre le dépha-

sage et la fonction de déflexion est bien compliquée et seulement dans certains types de collision simple des progrès ont été faits. Cela est dû au fait qu'il n'existe pas de voie générale pour lier de façon semi-classique, les éléments de la matrice de diffusion aux fonctions de déflexion et aux probabilités relatives aux trajectoires.

L'utilisation de la formule semi-classique : entre déphasage et fonction de déflexion ($\theta \underset{\sim}{} 2 \frac{d}{d\ell} \eta$) dans le cas de l'approximation à deux états permet de définir des fonctions de déflexion de la forme :

$$\begin{aligned}
\theta_1 &= 2 \frac{d}{d\ell} (\eta_{1\ell} + \chi(\ell)) \\
\theta_2 &= 2 \frac{d}{d\ell} \eta^d_{1\ell} \\
\theta_3 &= \frac{d}{d\ell} (\eta_{1\ell} + \chi(\ell)) + \frac{d}{d\ell} \eta^d_{2\ell} \\
\theta_4 &= \frac{d}{d\ell} \eta^d_{1\ell} + \frac{d}{d\ell} (\eta_{2\ell} - \chi(\ell)) \\
\theta_5 &= 2 \frac{d}{d\ell} \eta^d_{2\ell} \\
\theta_6 &= 2 \frac{d}{d\ell} (\eta_{2\ell} - \chi(\ell))
\end{aligned} \qquad (26)$$

Si on considère que la contribution de $\chi(\ell)$ est petite (en général négligée), les fonctions de déflexion s'interprètent en terme de trajectoires diabatiques et adiabatiques (figures A et B).

θ_1 et θ_2 correspondent à une diffusion élastique par des potentiels adiabatique inférieur et diabatique supérieur respectivement (figure A). θ_3 et θ_4 sont dus à la diffusion inélastique schématisée dans la figure B. θ_3 est dû à la diffusion par le potentiel adiabatique inférieur et ensuite par le potentiel diabatique supérieur à la sortie. θ_4 est relié à son tour à la diffusion inélastique par le potentiel diabatique inférieur et ensuite par le potentiel adiabatique supérieur. θ_5 et θ_6 correspondent à la diffusion élastique sur la voie 2 et sont doncanalogues à θ_1 et θ_2.

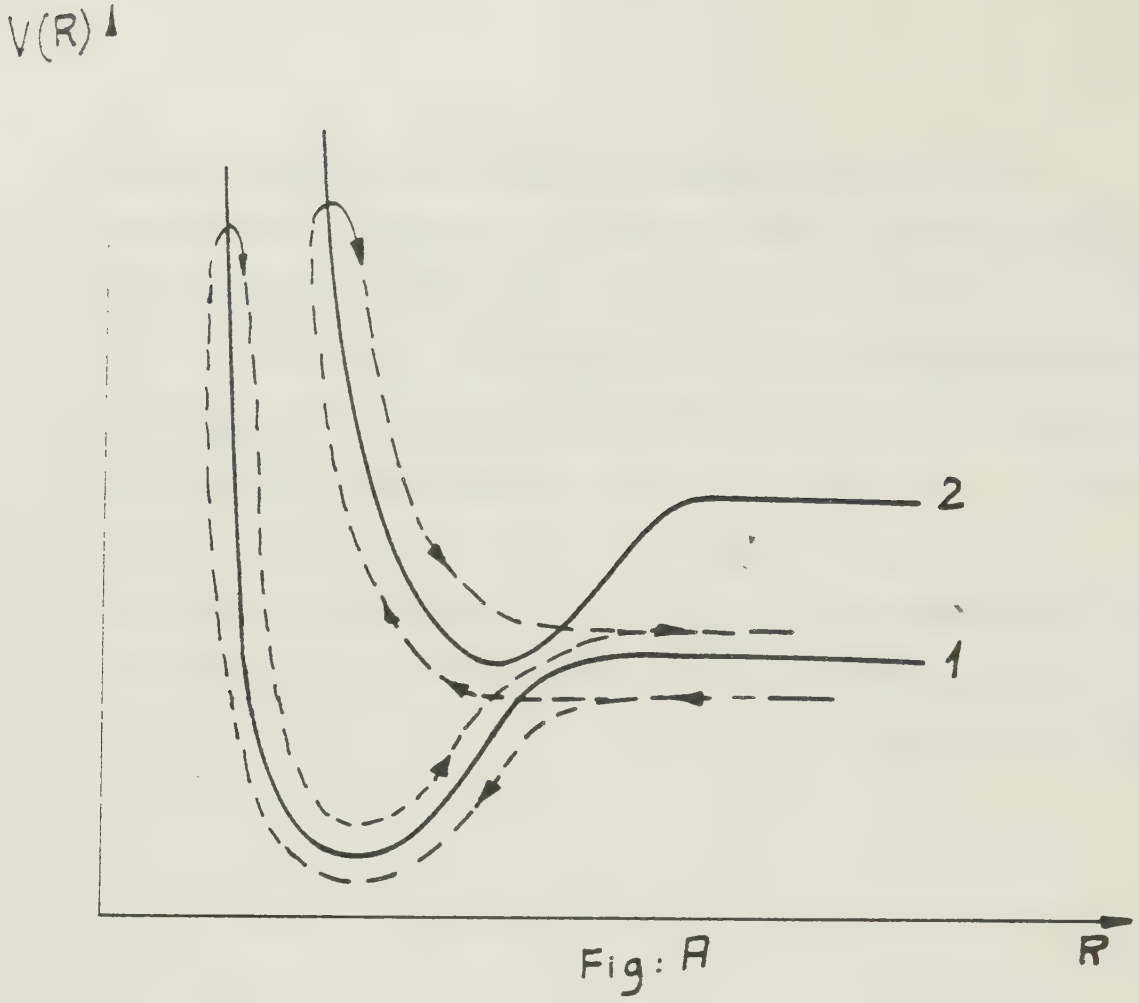


Fig: A

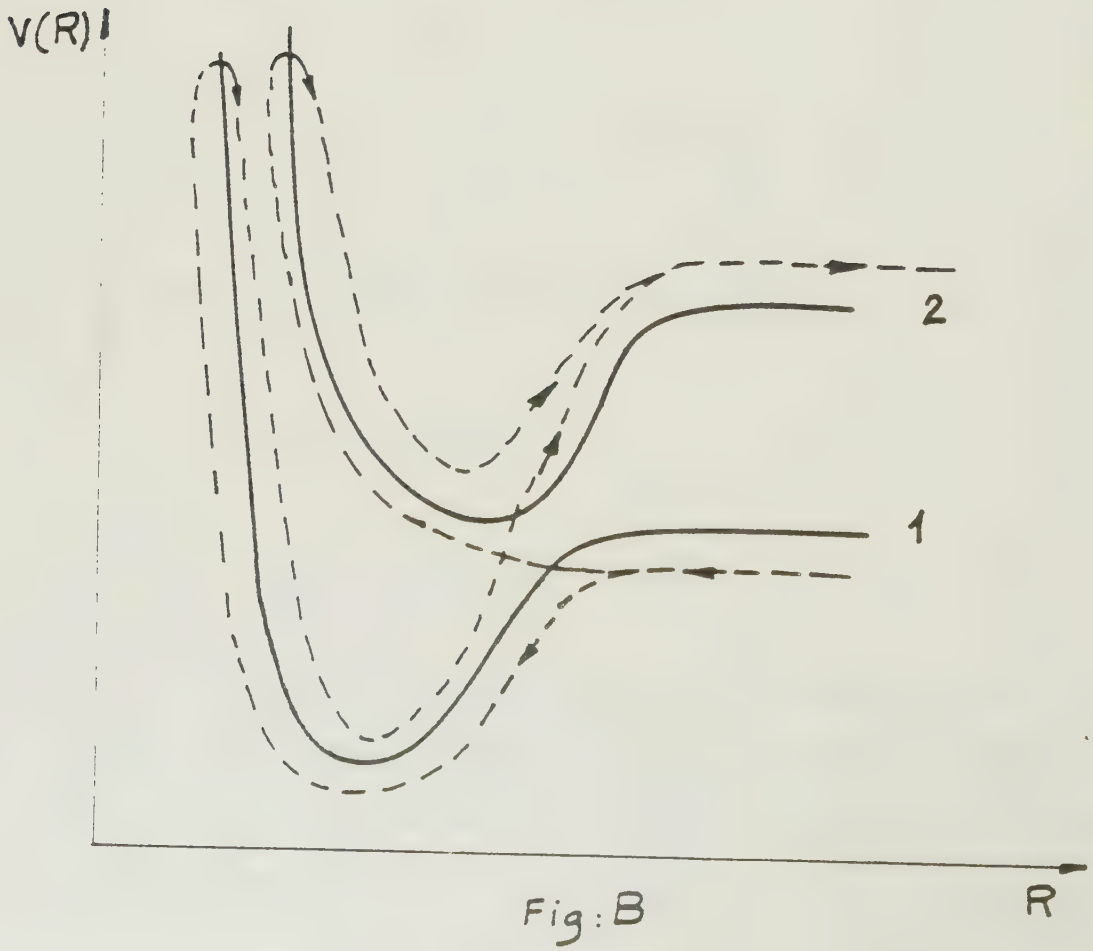


Fig: B

CHAPITRE IV

INTERPRETATION

A- Courbes de potentiel

B- Calcul de la matrice de diffusion

C- Fonctions de déflexion et probabilités de transition.

C.1 - Fonction de déflexion dans le cadre Landau Zener.

C.2 - Fonction de déflexion dans le cadre J.W.K.B.

D- Résultat et Interprétation

D.1 - Cas élastique

D.2 - Cas inélastique.

CHAPITRE IV

- INTERPRETATION

Nous allons nous intéresser dans ce chapitre à la comparaison des courbes expérimentales et théoriques des sections efficaces différentielles élastique et d'attachement électronique :

$$H(1s) + Cs(6s) \begin{cases} \nearrow H(1s) + Cs(6s) & (1) \\ \searrow H^- + Cs^+ + \Delta E & (2) \end{cases}$$

ΔE est la différence d'énergie entre le potentiel d'ionisation I_{Cs} du Cs et l'affinité électronique A_H de l'hydrogène :

$$\Delta E = I_{Cs} - A_H = 3,14 \text{ eV}$$

Le paragraphe A contient une description des courbes de potentiels déterminées à l'aide des modèles théoriques ou par des moyens spectroscopiques plus précis (R.K.R.).

Le paragraphe B s'intéresse au calcul des éléments de la matrice de diffusion et aux approximations entreprises afin de faciliter ce calcul.

Dans le paragraphe C une étude sur les fonctions de déflexion et les probabilités de transition est présentée. Ces deux éléments permettent de comprendre le comportement des sections différentielles sur un large domaine d'angles et d'énergies.

Nous présentons dans le paragraphe D l'interprétation des résultats expérimentaux qui seront comparés aux résultats théoriques et dont le comportement sera étudié en vue de tester la validité du système à deux états.

A - COURBES DE POTENTIEL

La voie d'entrée dans le système HCs est [H(1s) + Cs(6s)] : les deux atomes sont dans l'état fondamental à R = ∞. Lorsque les deux atomes se rapprochent l'un de l'autre l'énergie potentielle du système est présentée par un potentiel de Van der Waal qui est pratiquement négligeable à grand R.

Cette voie d'entrée est un état dégénéré du fait que l'état du spin total S peut être symétrique (multiplicité = 3) ou anti-symétrique (multiplicité = 1) selon la position parallèle ou anti-parallèle des spins des deux électrons : l'électron de valence du Cs et celui de l'hydrogène. L'état dégénéré de la voie d'entrée sera présenté par deux états attractif et répulsif à $R < 10\ a_o$, dont les notations spectroscopiques sont $X\,^1\Sigma^+$ (singulet attractif) et $a\,^3\Sigma$ (triplet répulsif).

L'état excité $A\,^1\Sigma^+$ dans la figure 1 est corrélé adiabatiquement pour $R \to \infty$ à H(1s) + Cs(6p). Les deux états $^1\Sigma^+$ ont fait l'objet de différentes études expérimentales dans le domaine de la spectroscopie moléculaire / 1, 5 /, et les courbes de potentiels sont déterminées par la méthode R.K.R. (Rydberg, Klein, Ress) à l'aide des données spectroscopiques. La valeur du puits de potentiel $X\,^1\Sigma$ proposé par W.C. STWALLEY et al. / 5 / est $1{,}86 \pm 0{,}062$ eV à $R = 4{,}71\ a_o$.

Sur le plan théorique peu de travaux sont consacrés à l'étude des courbes de potentiel du système HCs. Ceci est dû peut-être au grand nombre d'électrons et la nécessité d'un traitement relativiste des électrons des couches internes du Cs. Nous citons ici le travail de A.M. KARO et al. / 6 / sur $X^1\Sigma$, utilisant un traitement de multi-configuration à champ self-consistent (MCSCF) non relativiste. Le résultat obtenu pour l'état fondamental $X^1\Sigma$ (profondeur de puits = 1,58 eV) n'est pas en bon accord avec les courbes expérimentales spectroscopiques. Un meilleur accord est obtenu par B. LASKOWSKI / 7 / avec une valeur de puits = 1,843 eV en utilisant une méthode de pseudo-potentiel. Son résultat pour l'état excité $A^1\Sigma$ est compatible avec l'expérience pour $R > 6\ a_o$.

L'étude des réactions (1) et (2) est largement facilité en utilisant le modèle de MULLIKEN / 8 /. Il a montré que, pour le système HCs (et plus généralement pour les systèmes alcalin-hydrogène (M-H)), l'état fondamental $X^1\Sigma^+$ est essentiellement ionique au voisinage du minimum (M^+H^-), et se dissocie en une paire d'atomes neutres à grande distance internucléaire $M(^2S) + H\ (^2S)$). L'état excité $A^1\Sigma^+$ se comporte différemment, car il est peu ionique au voisinage de son minimum et il le devient fortement à grand R avant qu'il ne se dissocie en $M(^2P) + H\ (^2S)$. Les autres états moléculaires excités de (M^*-H) ont le même comportement que celui de $A^1\Sigma^+$: peu ionique au voisinage du minimum et très fortement ionique à grand R avant qu'ils se dissocient en M^*-H. Le modèle de MULLIKEN permet ainsi de relier les régions de grands R des états excités (M^*-H) à la voie ionique $^1\Sigma : (M^+ + H^-)$.

Les termes de séparation adiabatique entre chacun des premiers états excités $^1\Sigma^+$ du $(H + Cs^*)$ et l'état ionique $^1\Sigma^+ : (H^- Cs^+)$ sont très faibles / 9 / et traduisent le comportement fortement diabatique dans les régions de croisement à grand R entre les états $(H + Cs^*)$ et $(H^- + Cs^-)$.

Ce comportement représente une simplification importante dans la mesure où le calcul de la section efficace différentielle d'attachement électronique (équation 2) peut s'effectuer en ne considérant que deux états moléculaires : l'état fondamental adiabatique $X^1\Sigma$ et l'état excité $A^1\Sigma$ relié pour des grands R diabatiquement à la voie ionique $^1\Sigma : H^- Cs^+$ (Fig. 1). Les deux états moléculaires considérés ici correspondent à deux fonctions d'ondes adiabatiques ψ_+ et ψ_- qui diagonalisent l'hamiltonien électronique H et peuvent être présentées comme des combinaisons linéaires d'une base de deux états diabatiques : un état covalent avec une fonction d'ondes ψ_c et un état ionique avec une fonction d'onde ψ_i, qui se croisent à une certaine distance internucléaire R_x. La séparation adiabatique d'énergie au point de croisement R_x est obtenue en résolvant l'équation séculaire 2 x 2 :

$$\begin{pmatrix} H_{ii} - E & H_{ic} - S_{ic} E \\ H_{ic} - S_{ic} E & H_{cc} - E \end{pmatrix} = 0 \qquad (3)$$

La séparation adiabatique $V(R_x)$ s'écrit dans ce cas :

$$E_{11}(R_x) - E_{22}(R_x) = \Delta V(R_x) = \frac{2 (H_{ii} S - H_{ic})}{1 - S^2} \qquad (4)$$

E_{jj} est l'énergie potentielle adiabatique et S représente l'intégrale de recouvrement : $< \psi_i \mid \psi_c >$.

Le point de croisement R_x des courbes diabatiques ionique et covalente est déterminée à l'aide de la formule :

$$\Delta E = -\frac{1}{R} - \frac{1}{2}\frac{(\alpha_{Cs^+} + \alpha_{H^-})}{R^4} \qquad (5)$$

ΔE est la séparation asymptotique entre les deux états moléculaires (= 3,14 eV) et α représenté la polarisation. On obtient pour R_x la valeur de 9,74 a_o pour $\frac{1}{2}(\alpha_{Cs^+} + \alpha_{H^-}) = 114,1$. Cette méthode, qui détermine R_x, suppose que l'état covalent diabatique a déjà atteint sa valeur asymptotique (= 0) au point R_x, ce qui représente une approximation raisonnable vu la grande valeur de R_x.

La séparation adiabatique $\Delta V\ (R_x)$ du système HCs entre l'état fondamental et le premier état excité est calculée par les auteurs des références / 10-13 /. A l'exception de JANEV / 11 /, les auteurs trouvent des valeurs voisines pour $\Delta V\ (R_x)$ de 0,75 eV. La quantité $\Delta V\ (R_x)$ est importante dans la mesure où elle permet la détermination de l'élément de couplage non-adiabatique $H_{12} = H_{ic}$ (équation 4), indispensable pour calculer la probabilité de transition semi-classique (Landau-Zener). La variation de H_{12} en fonction de R permet, d'une part, de construire correctement des potentiels adiabatiques à partir des potentiels diabatiques et vice-versa dans le cadre de l'approximation à deux

états (équation (12) du Chapitre III), et d'autre part, de déterminer les probabilités de transition et les déphasages lors d'un calcul quantique (close-coupling). Dans notre cas nous avons utilisé pour H_{12} et sa variation en fonction de R, l'expression analytique donnée par OLSON / 14 / (Fig. 1) :

$$H_{12} = 0{,}015\ R \exp(-0{,}25\ R) \qquad (6)$$

Les potentiels diabatiques (Fig. 1) utilisés dans les calculs de la section efficace différentielle sont obtenus à partir des potentiels adiabatiques $X^1\Sigma$ et $A^1\Sigma$ et de l'expression (6) pour H_{12} dans le cadre de l'approximation à deux états (résolution des équations (12) du Chapitre III pour V^d_{11} et V^d_{22}). L'état adiabatique $A^1\Sigma$ considéré ici est relié diabatiquement par une courbe coulombienne à l'état $^1\Sigma$: $(H^- + Cs^+)$. La courbe obtenue ainsi est en quelque sorte une courbe de potentiel calculée en première approximation à l'aide de l'état $A^1\Sigma$ et de l'état ionique $^1\Sigma$: $(H^- + Cs^+)$ sans tenir compte des interactions qui interdisent le croisement de courbes de même symétrie.

B - Calcul de la matrice de diffusion

Nous avons effectué le calcul des éléments de la matrice $\underline{S}$ à l'aide d'une méthode J.W.K.B. généralisée à plusieurs voies / 15 / (D.2 du Chapitre III). En plus de son temps réduit de calcul sur ordinateur, cette méthode permet une paramétrisation avantageuse de la matrice $\underline{S}$ qui se laisse ainsi se décomposer en un produit d'une matrice $\underline{G}$ et de sa transposée $\underline{G}^T$: $\underline{S} = \underline{G}\,\underline{G}^T$. La matrice $\underline{G}$ peut être présentée sous la forme :

$$\underline{G} = \begin{pmatrix} P^{1/2}\, e^{i\eta_{11}} & (1-P)^{1/2}\, e^{i\eta_{12}} \\ (1-P)^{1/2}\, e^{i\eta_{21}} & P^{1/2}\, e^{i\eta_{22}} \end{pmatrix} \qquad (7)$$

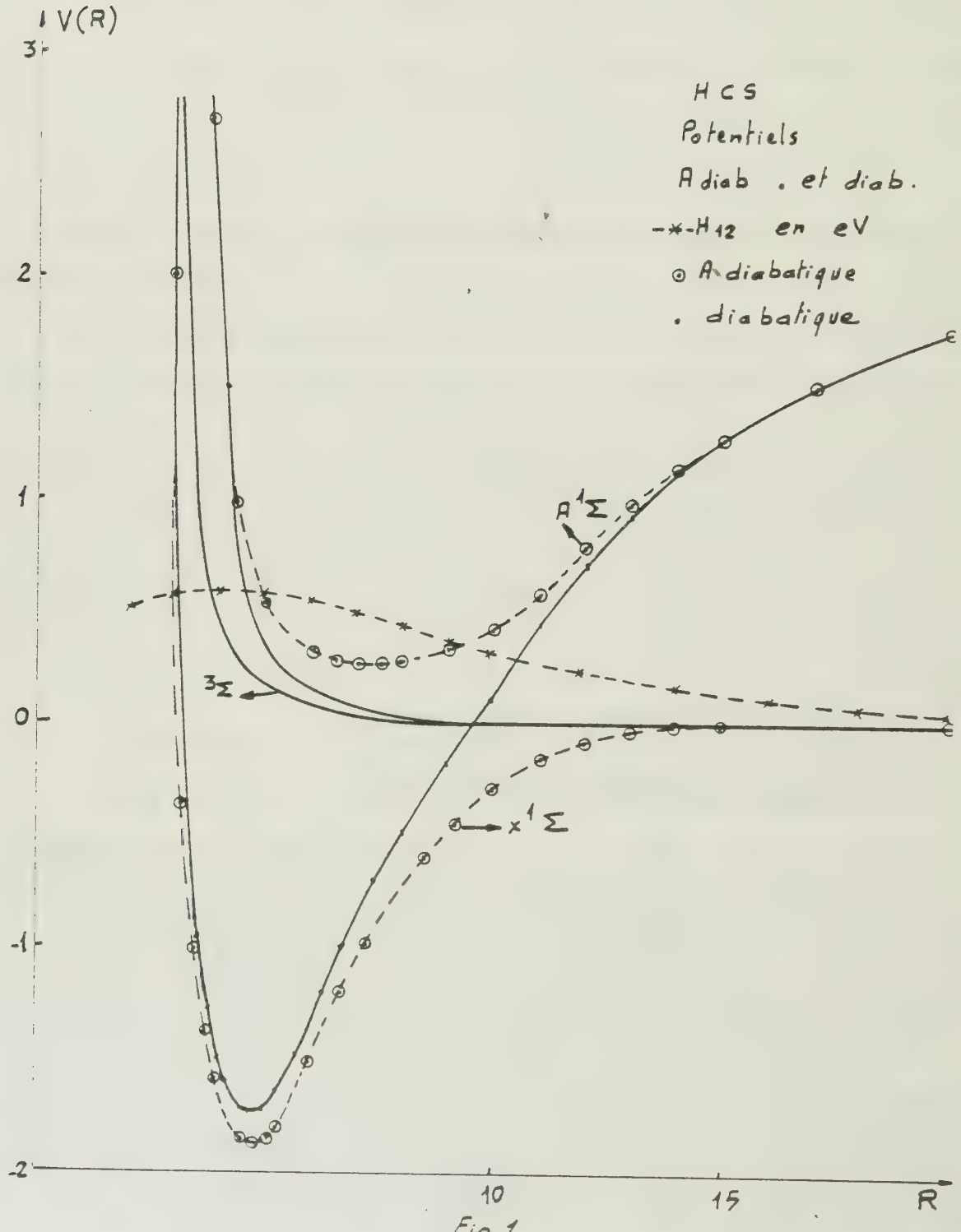

V(R)
3
2
1
0
-1
-2
10
15
R
HCS
Potentiels
Adiab . et diab.
-*-H12 en eV
⊙ A diabatique
. diabatique
A 1Σ
3Σ
x 1Σ

Fig 1

P est la probabilité de transition et η_{ij} sont les déphasages. Ces deux grandeurs calculées par cette méthode oscillent en général très rapidement en fonction de ℓ (nombre quantique du moment angulaire). Une transformation très utile donnée par B.R. JOHNSON / 16 / consiste à remplacer $\underline{G}$ par une matrice $\underline{D} = \underline{G}\,\underline{C}$, où $\underline{C}$ est la matrice orthogonale qui diagonalise la matrice potentiel (équation (8) chapitre III) au point tournant le plus à gauche. Cette transformation permet d'obtenir une probabilité de transition et des déphasages η_{ij} variant lentement avec ℓ.

Nous avons calculé les éléments de la matrice $\underline{D}$ seulement pour des valeurs espacées de ℓ (ℓ = 0, 50, 100, ...). Une interpolation spline cubique est utilisée ensuite pour déterminer les valeurs intermédiaires de $\underline{D}$.

Une comparaison des éléments de la matrice $\underline{S}$ calculée à l'aide de cette méthode avec les résultats d'un calcul log-dérivative (quantique) / 16 / est effectuée pour certaines valeurs de ℓ afin de se rassurer de la compatibilité des résultats. Un accord de trois décimales sur les moduleset de deux décimales sur les arguments est obtenu (Appendice). Ainsi nous considérons que le calcul J.W.K.B. dans ce cas est équivalent au calcul quantique (close-coupling).

C - Fonctions de déflexion et probabilités de transition

Nous présentons ici les fonctions de déflexion et les probabilités de transition, d'une part dans le cadre d'un calcul Landau-Zener où le couplage est constant entre les deux courbes de potentiels diabatiques : ionique et covalent, et d'autre part dans le cas d'un calcul J.W.K.B. généralisé à plusieurs voies, dont le résultat est comparable à celui du calcul quantique et pour un couplage variant avec R.

Les fonctions de déflexion pour les cas élastique et inélastique sont constituées chacune de deux branches : θ_1 , θ_2 pour le cas élastique et θ_3 , θ_4 pour le cas inélastique (équation (26) du Chapitre III). Ces deux branches de θ reflète nt le fait que les particules en collision ont la possibilité d'évoluer sur l'une ou l'autre des deux courbes de potentiel ionique et covalente pour des R plus petits que R_x (point de croisement).

L'utilité de cette présentation est liée au fait que ces deux notions permettent une compréhension essentielle du comportement de la section efficace différentielle, dont l'amplitude est directement proportionnelle à la probabilité de transition et à la dérivée $|\frac{db}{d\theta}|$. Cette présentation en fonction de déflexion fait apparaître nettement les paramètres d'impact ou les valeurs de ℓ correspondantes qui contribuent pour un angle d'observation donnée à la section efficace différentielle.

C.1 - Fonctions de déflexion dans le cadre de Landau-Zener

Pour le calcul de la fonction de déflexion dans le cadre Landau-Zener nous avons utilisé les expressions (26) du Chapitre III avec la modification qui consiste à remplacer $\eta_1 + \chi(\ell)$ par :

η_1^d pour $R > R_x$ et par η_2^d pour $R < R_x$;

et $\eta_2 - \chi(\ell)$ par :

η_2^d pour $R > R_x$ et par η_1^d pour $R < R_x$.

Cette modification est formulée de différentes manières suivant les auteurs / 18, 19, 20 /. Dans ce cas les fonctions de déflexion pour le cas élastique sont (Fig. A) :

$$\theta_{ion} = \theta_1 = \pi - 2b \int_{R_x}^{\infty} \frac{dR}{R^2 \left(1 - \frac{V_{cov}(R)}{E} - \frac{b^2}{R^2}\right)^{1/2}}$$

$$- 2b \int_{R_t}^{R_x} \frac{dR}{R^2 \left(1 - \frac{V_{ion}}{E} - \frac{b^2}{R^2}\right)^{1/2}}$$

$$\theta_{cov} = \theta_2 = \pi - 2b \int_{R_t}^{\infty} \frac{dR}{R^2 \left(1 - \frac{V_{cov}^{(f)}}{E} - \frac{b^2}{R^2}\right)^{1/2}}$$

E est l'énergie cinétique de la particule.

Les expressions de θ dans le cas inélastique sont (Fig. B) :

$$\theta_{ion} = \theta_3 = \pi - b \int_{R_x}^{\infty} \frac{dR}{R^2 \left(1 - \frac{V_{cov}(R)}{E} - \frac{b^2}{R^2}\right)^{1/2}}$$

$$- b \int_{R_x}^{\infty} \frac{dR}{R^2 \left(1 - \frac{V_{ion}(R)}{E} - \frac{b^2}{R^2}\right)^{1/2}}$$

$$- 2\, b \int_{R_t}^{R_x} \frac{dR}{R^2 \left(1 - \frac{V_{ion}(R)}{E} - \frac{b^2}{R^2}\right)^{1/2}}$$

$$\theta_{cov} = \theta_4 = \pi - b \int_{R_x}^{\infty} \frac{dR}{R^2 \left(1 - \frac{V_{cov}(R)}{E} - \frac{b^2}{R^2}\right)^{1/2}}$$

$$- b \int_{R_x}^{\infty} \frac{dR}{R^2 \left(1 - \frac{V_{ion}(R)}{E} - \frac{b^2}{R^2}\right)^{1/2}}$$

$$- 2\, b \int_{R_t}^{R_x} \frac{dR}{R^2 \left(1 - \frac{V_{cov}(R)}{E} - \frac{b^2}{R^2}\right)^{1/2}}$$

Les sections efficaces différentielles reliées à θ_1 sont pondérées par des probabilités (§ Chapitre III) : $(1 - P)^2$. L'expression de P est donnée dans (23). Elle représente les particules diffusées élastiquement sans avoir effectué aucune transition en passant par deux fois par R_x. Les sections différentielles élastiques reliées à θ_2 sont multipliées par P^2 et représentent les particules diffusées élastiquement avec une double transition en R_x.

Les sections différentielles inélastiques reliées à θ_3 et θ_4 sont toutes les deux pondérées par P(1-P) et représentent des particules ayant subi qu'une seule transition lors de leur double passage par R_x.

Pour des paramètres d'impact $b > R_x$ on remarque que toutes les contributions des sections différentielles sont identiquement nulles excepté celle reliée à θ_2 et pondérée par une probabilité $(1-P)^2 = 1$.

Les fonctions de déflexion dans les figures A et B sont calculées pour une énergie E = 50 eV et présentées en fonction de ℓ.

C.2 - Fonctions de déflexion dans le cadre J.W.K.B.

Pour présenter les fonctions de déflexion exactes nous avons pris les dérivées des arguments des éléments de la matrice $\underline{S}$, qu'on obtient en multipliant la matrice $\underline{G}$ (équation 6) par sa transposée.

Dans le cas élastique pour une voie d'entrée covalente les fonctions de déflexion θ_1 et θ_2 sont :

$$\theta_1 = \frac{2\, dn_{11}}{d\ell} \qquad \theta_2 = \frac{2\, dn_{12}}{d\ell} \tag{8}$$

Leurs sections différentielles correspondantes sont pondérées par P^2 et $(1-P)^2$ respectivement (Fig. C).

Les expressions des fonctions de déflexion dans le cas inélastique (où la voie de sortie est le potentiel ionique adiabatique) sont (Fig. D) :

$$\theta_3 = \frac{d}{d\ell}\,(n_{11} + n_{21}) \qquad \theta_4 = \frac{d}{d\ell}\,(n_{12} + n_{22}) \tag{9}$$

Les sections différentielles correspondantes sont multipliées par une probabilité $P(1-P)$ (Fig. D). On remarque que cette probabilité de transition est différente de zéro à $\ell = 800$ ($b = R_x$), ce qui représente par rapport au calcul Landau-Zener une contribution supplémentaire à la section efficace différentielle inélastique pour des paramètres d'impact b plus grand que R_x.

Les termes de phases des équations (7) et (8) contiennent les éléments de déphasage habituels (semi-classique) ainsi que

des phases supplémentaires liées aux probabilités de transition. Les termes supplémentaires sont responsables de l'apparition de petits "rainbows" pour des valeurs de b légèrement inférieurs à R_x (Fig. C et D).

La comparaison des résultats semi-classique et quantique pour ces termes supplémentaires dans le cas d'interaction de potentiels diabatiques ionique et covalent a montré les résultats suivants / 14 / :

a) un bon accord lorsque le couplage est constant (Fig. G).

b) un mauvais accord lorsque le couplage varie avec R (Fig. H).

Dans notre cas ici où le couplage est important et sa variation avec R est non-négligeable nous n'avons considéré ces phases supplémentaires que dans le calcul quantique. Pour s'assurer de la présence des rainbows supplémentaires à d'autres énergies, nous avons calculé les fonctions de déflexion élastique et inélastique pour E = 78,4 eV (Fig. E et F). On retrouve les mêmes rainbows positionnés à des valeurs de paramètres d'impact légèrement inférieurs au point de croisement R_x = 9,74 (ℓ = 100). Ces rainbows supplémentaires contiennent en quelques sorte des informations sur l'écart qui existe entre les potentiels diabatique et adiabatique dans la région du point de croisement R_x. Cet écart est important dans le cas où la séparation adiabatique n'est plus négligeable comme c'est le cas ici.

D - Résultats et interprétation

Les courbes expérimentales des sections efficaces différentielles élastique et d'attachement électronique sont présentées et comparées aux résultats du calcul théorique. La comparaison et

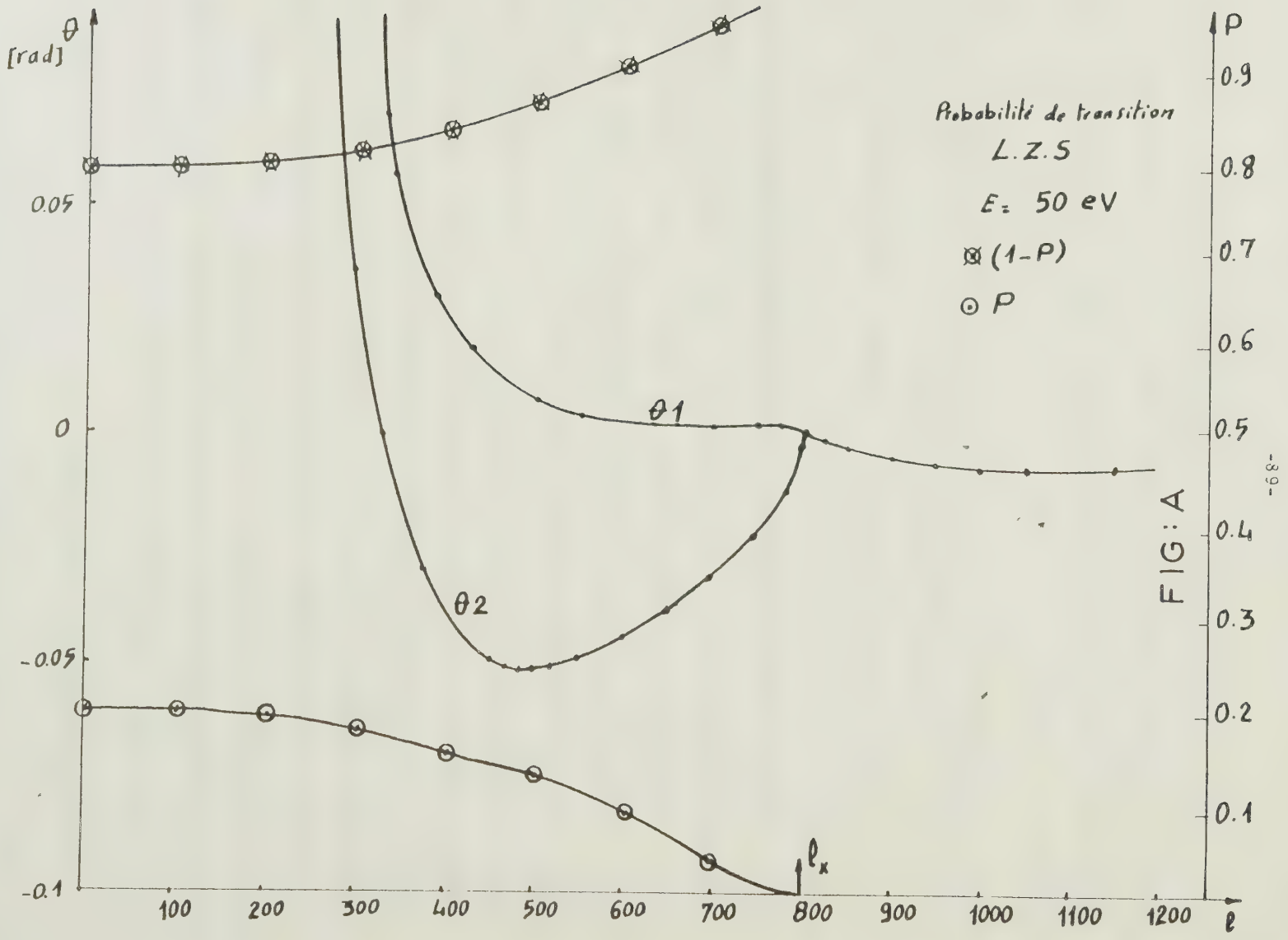

θ
[rad]
0.05
0
-0.05
-0.1
P
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
Probabilité de transition
L.Z.S
E= 50 eV
⊠ (1-P)
⊙ P
θ1
θ2
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
ℓ
ℓx

FIG : A

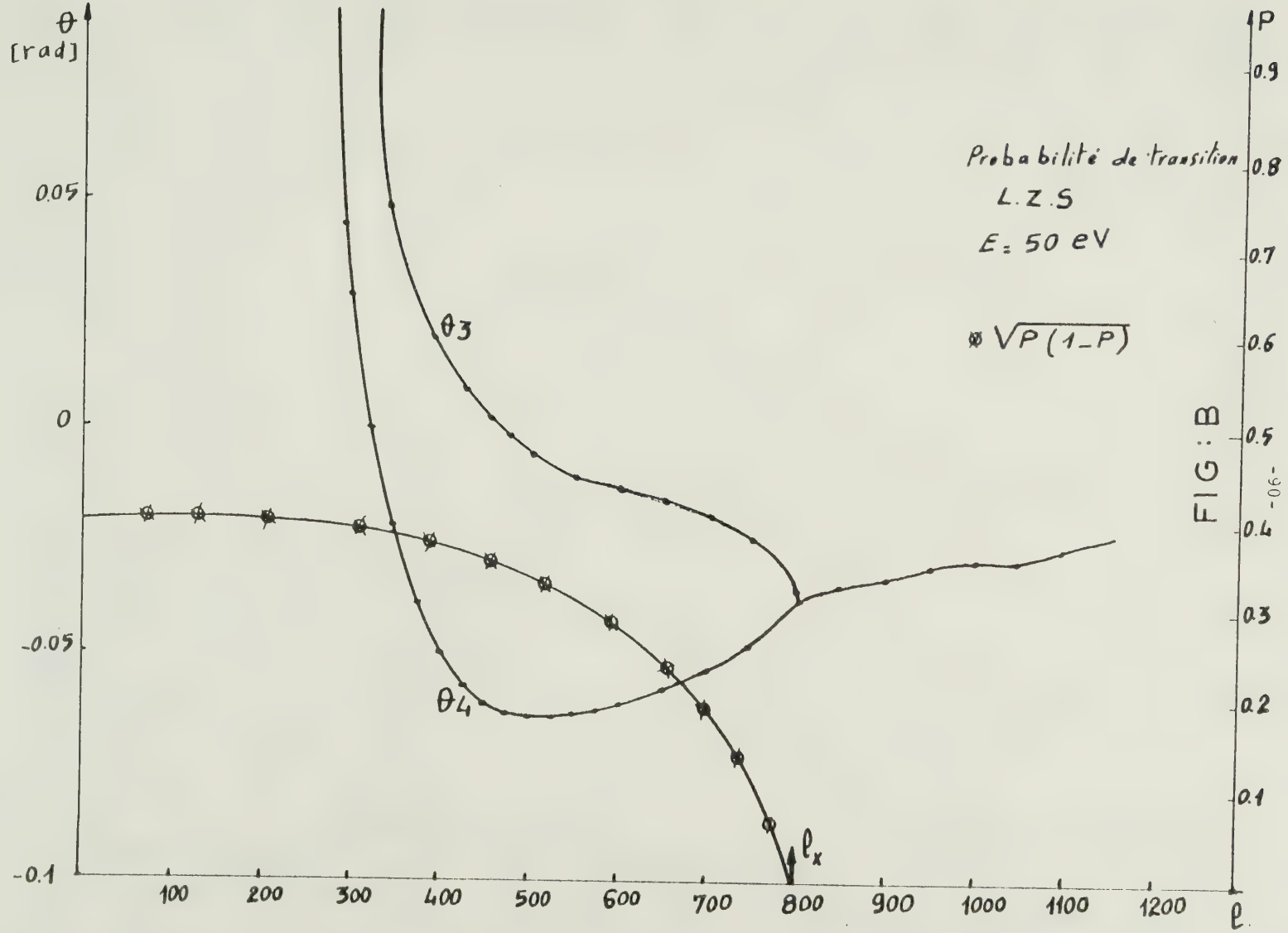

θ
[rad]
0.05
0
-0.05
-0.1
θ3
θ4
ρx
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
ρ
P
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
Probabilité de transition
L.Z.S
E = 50 eV
⊗ √P(1-P)

FIG : B

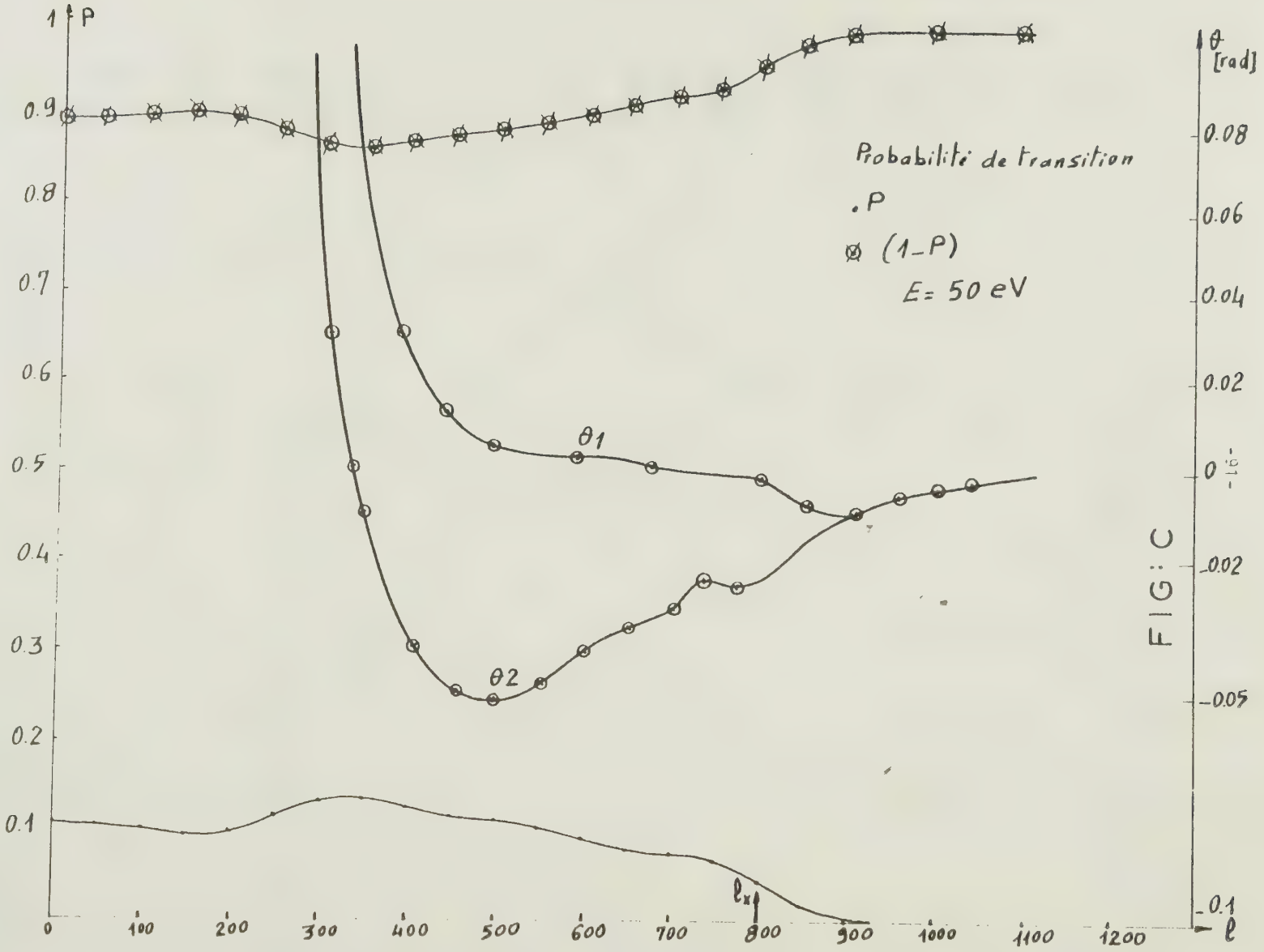

P
θ [rad]
Probabilité de transition
. P
⊗ (1-P)
E = 50 eV
θ1
θ2
l_x
l
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
-0.02
-0.05
-0.1
0
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200

FIG : C

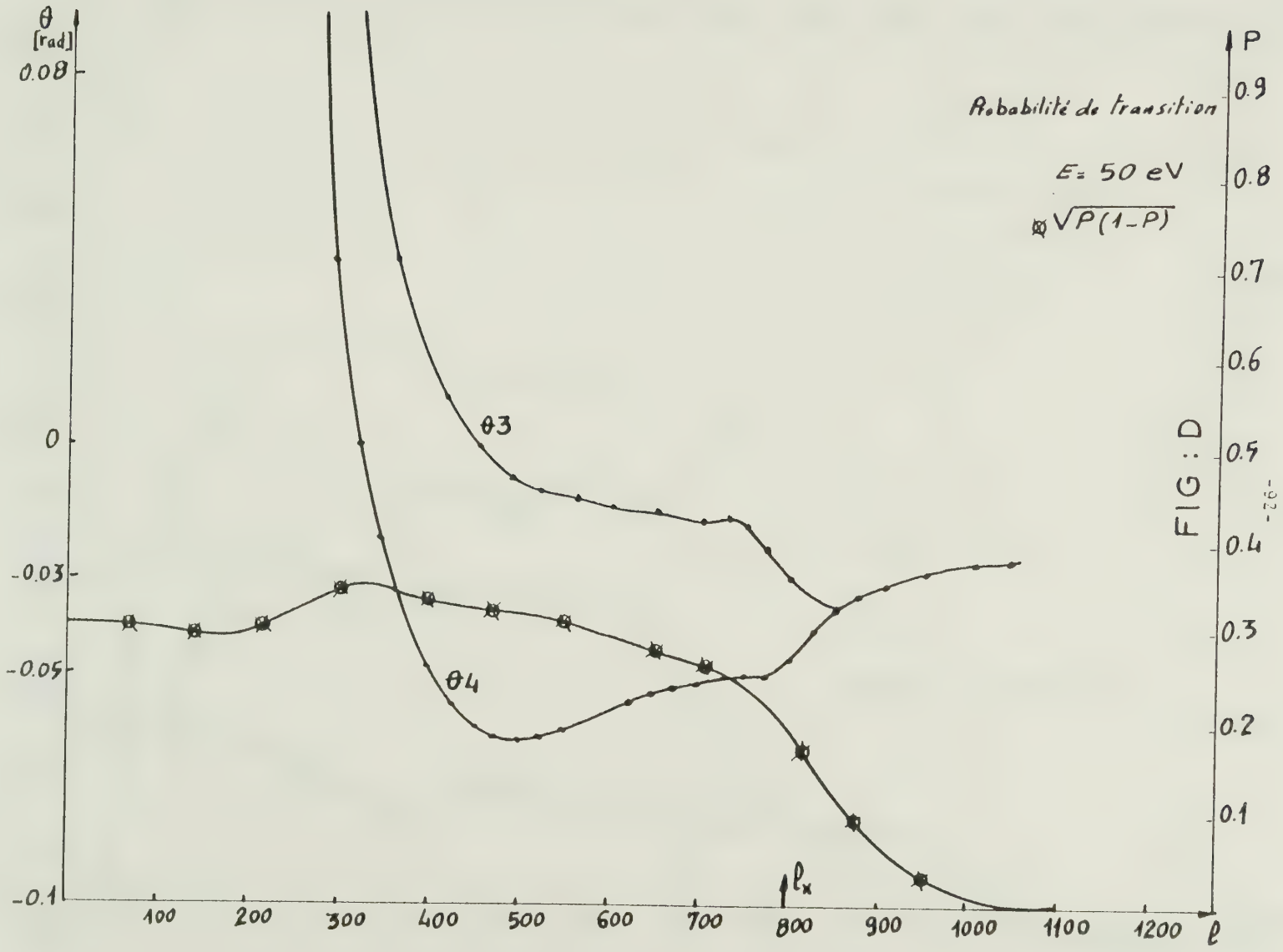

θ [rad]
0.08
0
-0.03
-0.05
-0.1
θ3
θ4
100
200
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
ℓ
ℓx
P
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
Probabilité de transition
E = 50 eV
⊠ √P(1-P)

FIG : D

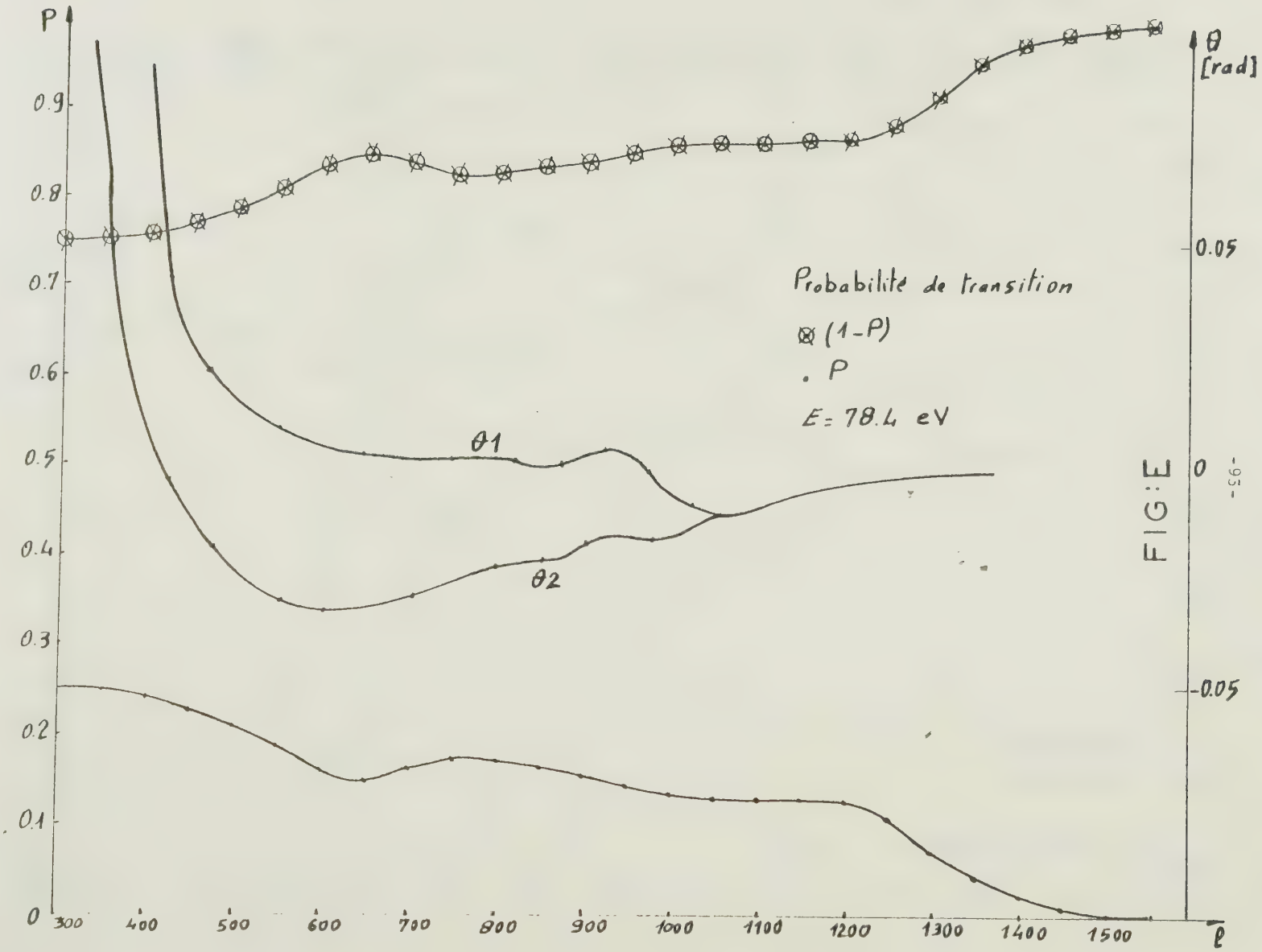

P
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
θ
[rad]
0.05
0
-0.05
Probabilité de transition
⊗ (1-P)
. P
E = 78.4 eV
θ1
θ2
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
ℓ

FIG: E

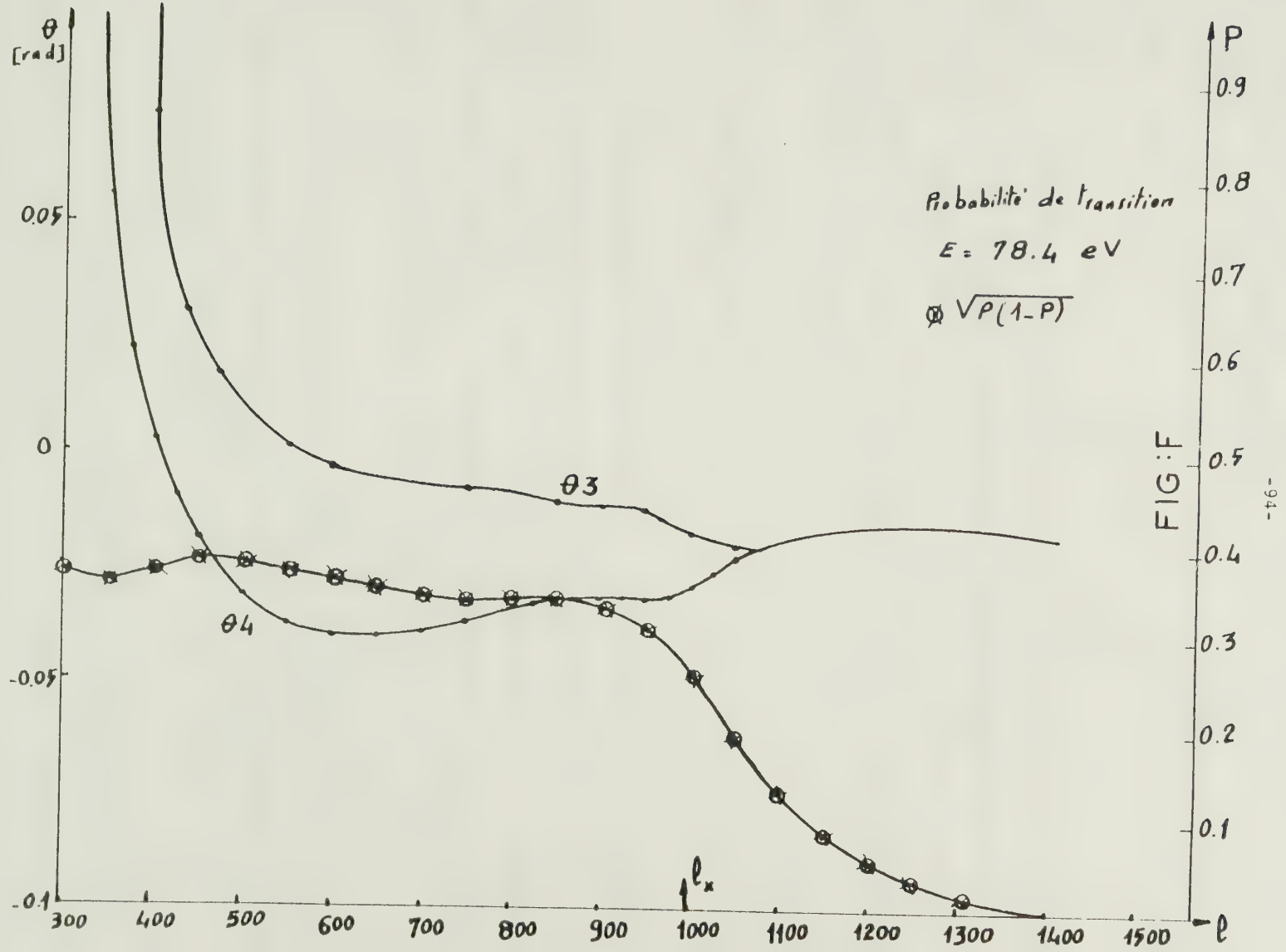

θ
[rad]
0.05
0
-0.05
-0.1
θ3
θ4
300
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
l_x
P
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
l
Probabilité de transition
E = 78.4 eV
⊗ $\sqrt{P(1-P)}$

FIG : F

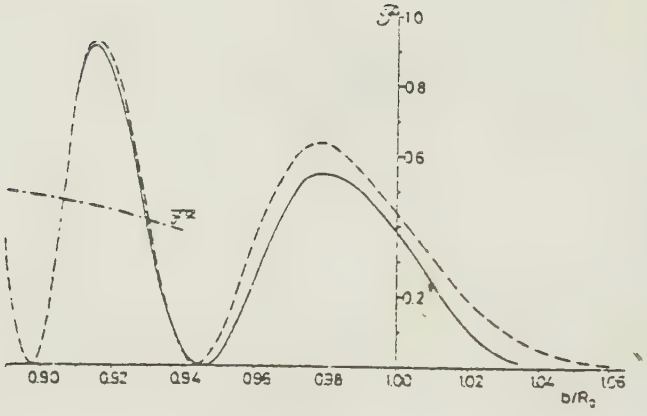

1.0
0.8
0.6
0.2
0.90
0.92
0.94
0.96
0.98
1.00
1.02
1.04
1.06
b/R_g

Fig G

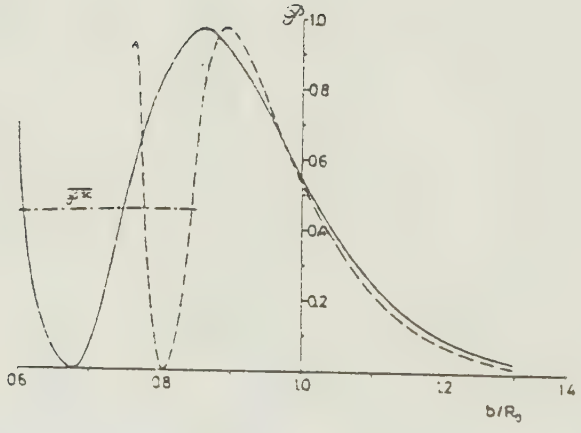

1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.6
0.8
1.0
1.2
1.4
b/R_g

Fig H

le comportement des sections efficaces différentielles relatives sont étudiées en termes de probabilités de transition et de fonctions de déflexion, dont les caractéristiques sont liées directement aux paramètres des potentiels régissant le processus de collision.

Ce paragraphe est constitué de deux parties : la première partie D.1 s'intéresse aux sections efficaces différentielles élastiques tandis que la deuxième partie D.2 est destinée à l'interprétation et à la compraison des sections efficaces différentielles d'attachement.

D.1 - Cas élastique

Les courbes expérimentale et théorique de la section efficace différentielle élastique à différentes énergies sont présentées dans les figures 2 à 5. Les figures 2 et 3 représentent des sections efficaces différentielles expérimentales et théoriques $\sigma(\theta)$ en fonction de l'angle de diffusion θ.

Le trait général de ces courbes est l'allure décroissante due généralement à des fonctions de déflexion globalement monotones (potentiels répulsifs).

En plus de l'état fondamental adiabatique $X^1\Sigma$ et de l'état diabatique covalent (Fig. 1), la diffusion élastique du système H_{Cs} est caractérisée essentiellement par l'état triplet

$^3\Sigma$ (Fig. 1), qui est pondéré par un poids statistique de 3/4 / 26 /. Ceci traduit le fait que 75 % de la diffusion est régie par cet état triplet qui, jusqu'à présent n'a fait l'objet d'aucune étude théorique conséquente.

La seule indication sur le potentiel décrivant l'état triplet est probablement la courbe répulsive donnée par les auteurs de la référence / 22 / qui représentent qualitativement les triplets des alcalins-hydrogène. La courbe de l'état $^3\Sigma$ dans la figure 1 n'est donc qu'une représentation qualitative de ce potentiel et la comparaison des courbes expérimentales et théoriques élastiques n'est que qualitative, car dans ce domaine d'angles à grand θ les sections différentielles élastiques sont caractérisées par des oscillations "de Stuckelberg" dues aux interférences de différentes branches répulsives des potentiels, dominées essentiellement par a contribution de l'état triplet. La comparaison entre expérience et théorie peut être effectuées par contre dans un intervalle intermédiaire de 1 à 3°C, c'est-à-dire la région où les courbes sont caractérisées par une structure évanescente de type "rainbow". Ces "rainbows" représentent la contribution du minimum de la fonction de déflexion (Fig. C) étouffée par le grand poids statistique de l'état triplet.

Une comparaison plus amplifiée de ces "rainbows" à E = 50 eV et à 58,1 eV est présentée sur les figures 4 et 5 respectivement. Sur la figure 4 le pic principal du rainbow expérimental est à 120 tandis que le pic théorique est à 123 pour une

énergie de 48,8 eV. Pour E = 58,1 (figure 5) on trouve un rainbow expérimental à 130 tandis que le théorique est à 135. Dans ce domaine d'énergie on trouve donc un bon accord sur les positions des rainbows. L'accord est moins bon en ce qui concerne la région des grands angles à oscillations rapides pour les raisons qu'on vient d'évoquer. On peut remarquer que ce désaccord est accentué par le bruit de fond expérimental que l'on ne peut pas éliminer et probablement aussi à cause d'une petite contribution des particules diffusées sur les voies inélastiques essentiellement H(1s) + Cs (6p) et H(1s) + Cs(5d) et que l'on ne discrimine pas dans la mesure élastique. Si on désigne par p_1 la probabilité de transition diabatique sur la voie ionique lors de son croisement avec l'état excité $A^1\Sigma$: H(1s) + Cs(6p), la section efficace différentielle inélastique sur la voie H(1s) + Cs(6p) à partir de $X^1\Sigma$ est pondérée par une probabilité de l'ordre $P(1-P)\ (1-P_1)$ où P(1-P) est la probabilité de transition vers l'état diabatique ionique (Fig. 1) à partir de $X^1\Sigma_i$ H(1s) + Cs(6s). En utilisant la valeur de H_{12} = 0,11 eV donnée par JANEV / 9 / à R_x = 16,2 a_o (point de croisement de la voie ionique avec l'état $A^1\Sigma$) on obtient pour $(1-P_1)$ une valeur de 0,474 à 50 eV, ce qui rend la section différentielle très petite (presque négligeable sur cette voie) en comparaison à la section élastique des particules diffusées sur la voie adiabatique $X^1\Sigma$, dont la probabilité de transition $(1-P)^2$ est proche de l'unité (Fig. C). Pour les autres états excités du Cs on peut tenir le même raisonnement du fait que le point de croisement se produit de plus en plus à grande distance et les termes H_{12} deviennent très petits (H_{12} pour

H(1s) + Cs(7s) est 0,008 eV) ce qui donne des probabilités de transitions très grandes vers l'état ionique $H^- + Cs^+$.

D.2 - Le_cas_inélastique_

Les résultats expérimentaux et théoriques des sections efficaces différentielles d'attachement électronique σ_{o-} (équation 2 de ce Chapitre) sont présentées en coordonnées réduites ($\rho = \sigma_{o-} \theta \sin\theta$ en fonction de $\tau = E\theta$) sur les figures 6 à 15 pour les différentes énergies. Les courbes expérimentales sont comparées pour les énergies E = (50 eV, 58,1 eV, 78,4 eV) à des courbes théoriques non convoluées et à des courbes convoluées. Cette convolution est effectuée à l'aide d'une gaussienne (facteur d'appareil), dont la largeur à mi-hauteur varie avec l'angle de diffusion θ_i : (0,8° pour θ = 0°) à (0,3° pour $\theta \simeq$ 6°), qui est en accord avec l'estimation faite sur la résolution de l'expérience (Chapitre II).

Les courbes expérimentales montrent un premier maximum à $\tau \simeq$ 40 eV deg., un minimum entre 60 et 90 eV.deg., un maximum important (rainbow) à 165 eV.deg. et de nombreuses petites oscillations pour des valeurs de $\tau >$ 200 eV.deg. / 21 /. Toutes ces structures peuvent s'interpréter d'un point de vue semi-classique pour lequel les notions de trajectoires et de fonction de déflexion sont essentielles.

Pour une énergie de 50 eV nous avons comparé la section efficace différentielle expérimentale à deux sections différen-

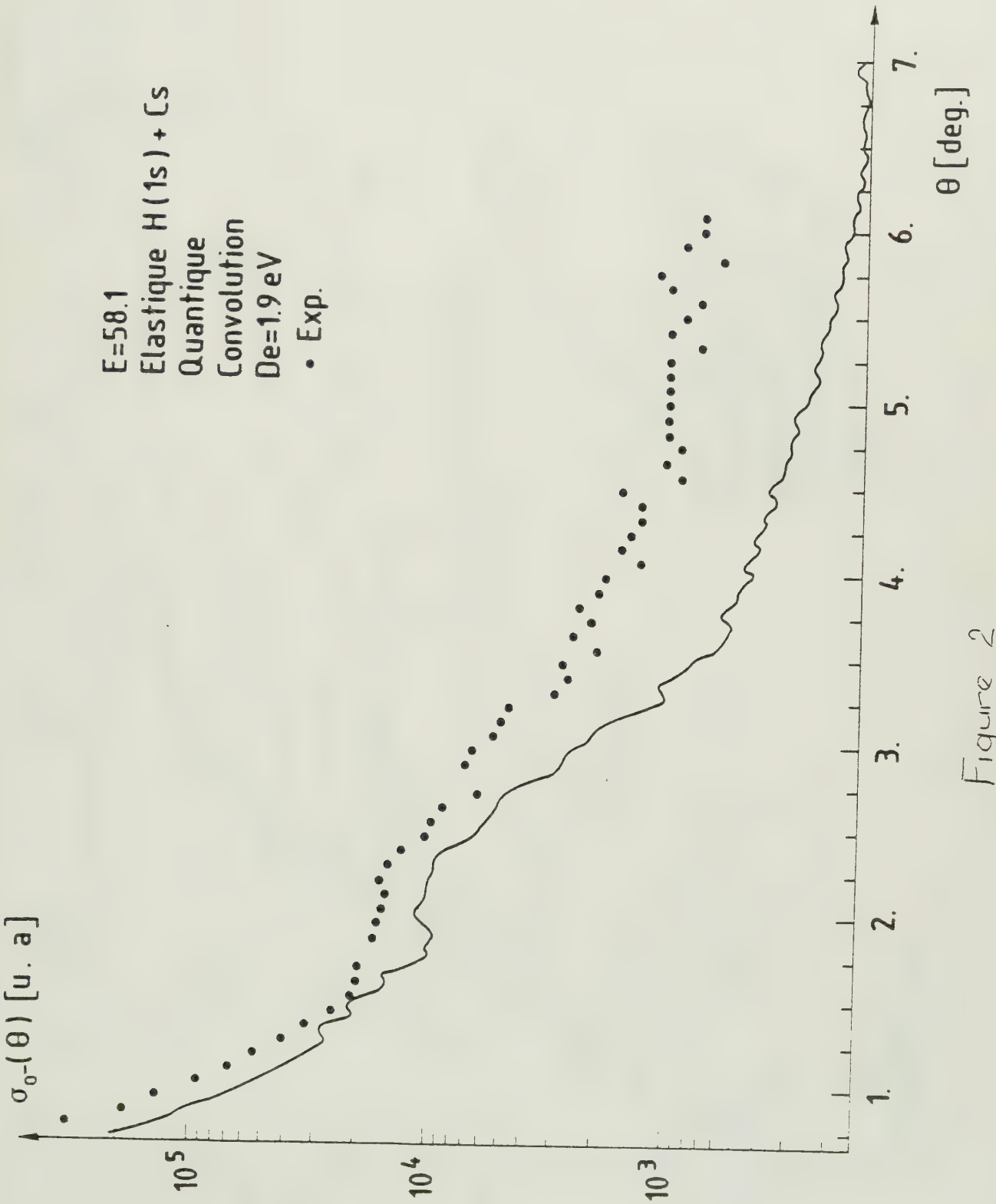

E=58.1
Elastique H(1s) + Cs
Quantique
Convolution
De=1.9 eV
• Exp.
σ_0-(θ) [u. a]
10^5
10^4
10^3
1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.
θ [deg.]

Figure 2

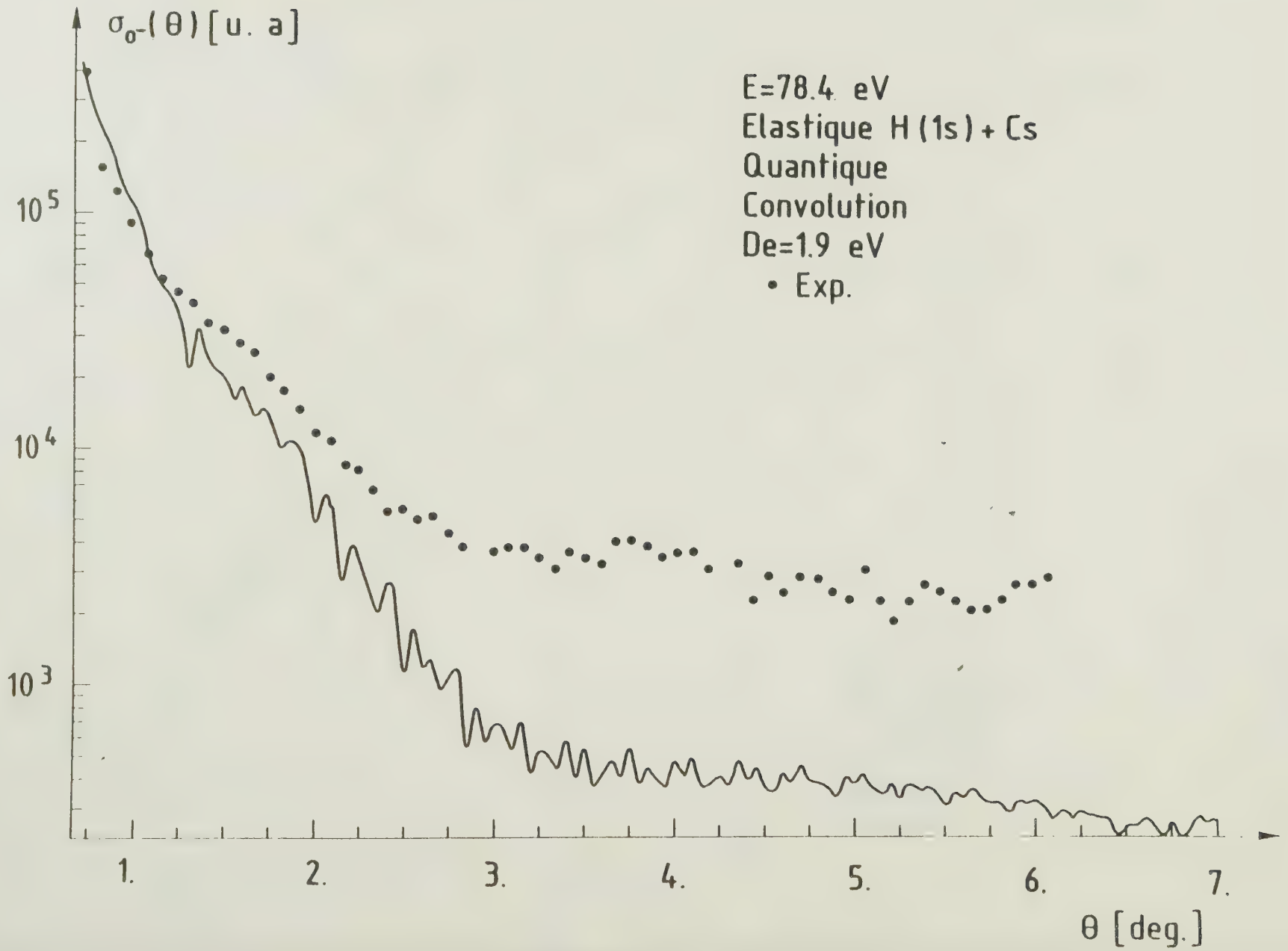

σ_o-(θ) [u. a]
E=78.4 eV
Elastique H(1s) + Cs
Quantique
Convolution
De=1.9 eV
• Exp.
10^5
10^4
10^3
1.
2.
3.
4.
5.
6.
7.
θ [deg.]

Figure 3

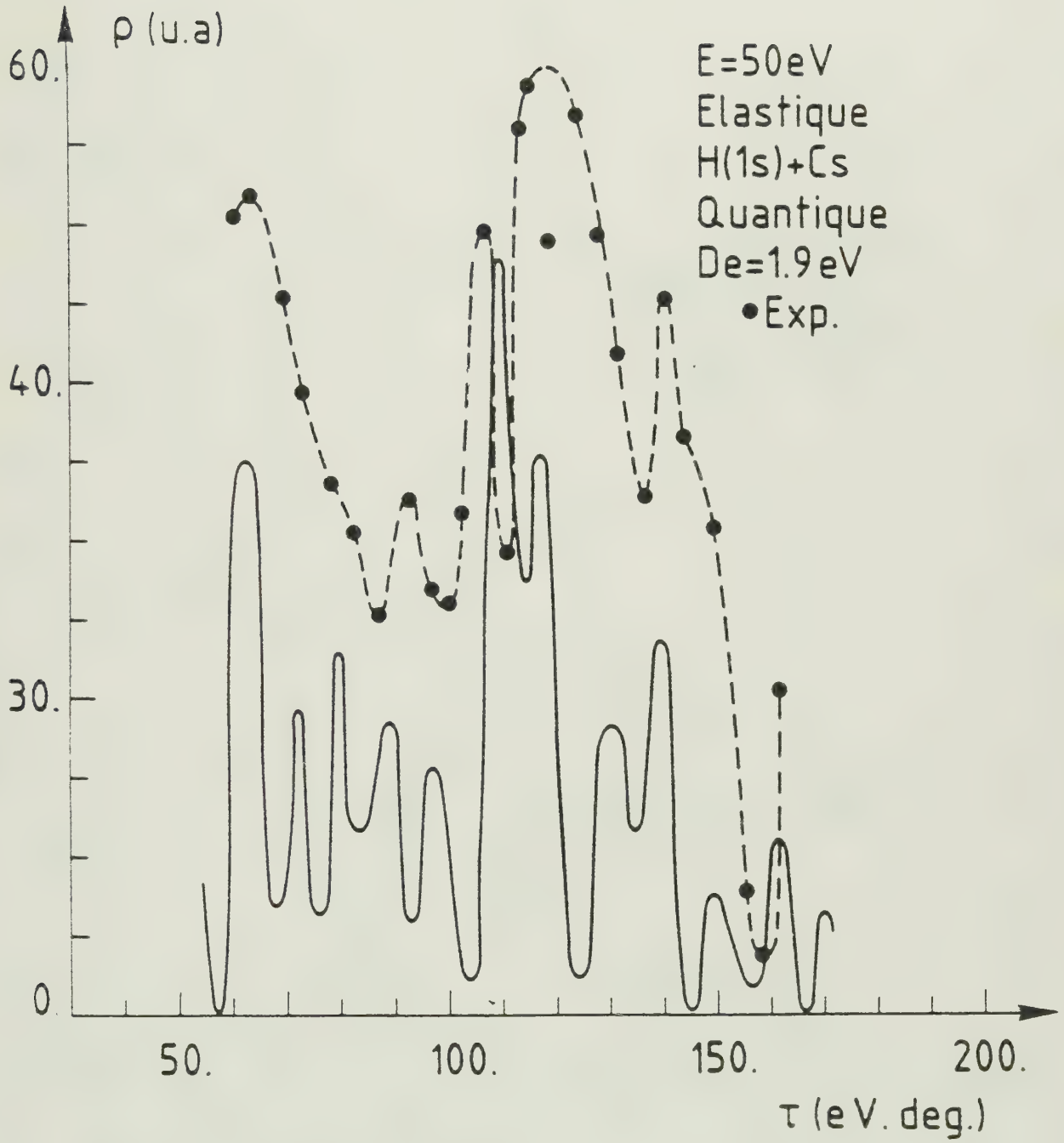

ρ (u.a)
60.
40.
30.
0
50.
100.
150.
200.
τ (eV. deg.)
E=50eV
Elastique
H(1s)+Cs
Quantique
De=1.9eV
•Exp.

Figure 4

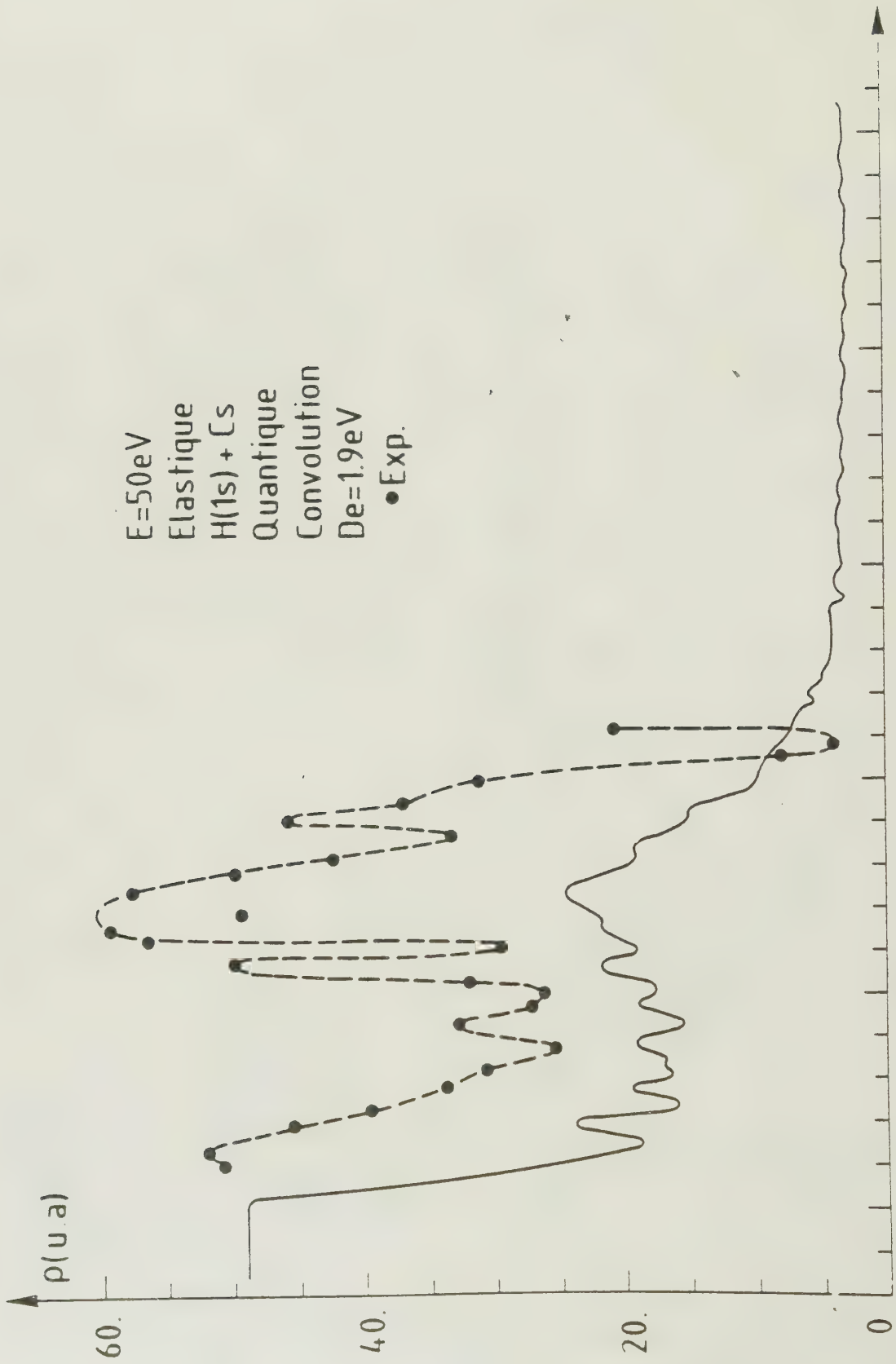

E=50eV
Elastique
H(1s) + Cs
Quantique
Convolution
De=1.9eV
•Exp.
ρ(u.a)
60.
40.
20.
0
50.
100.
150.
200.
250.
300.
τ (eV deg.)

Figura 4'

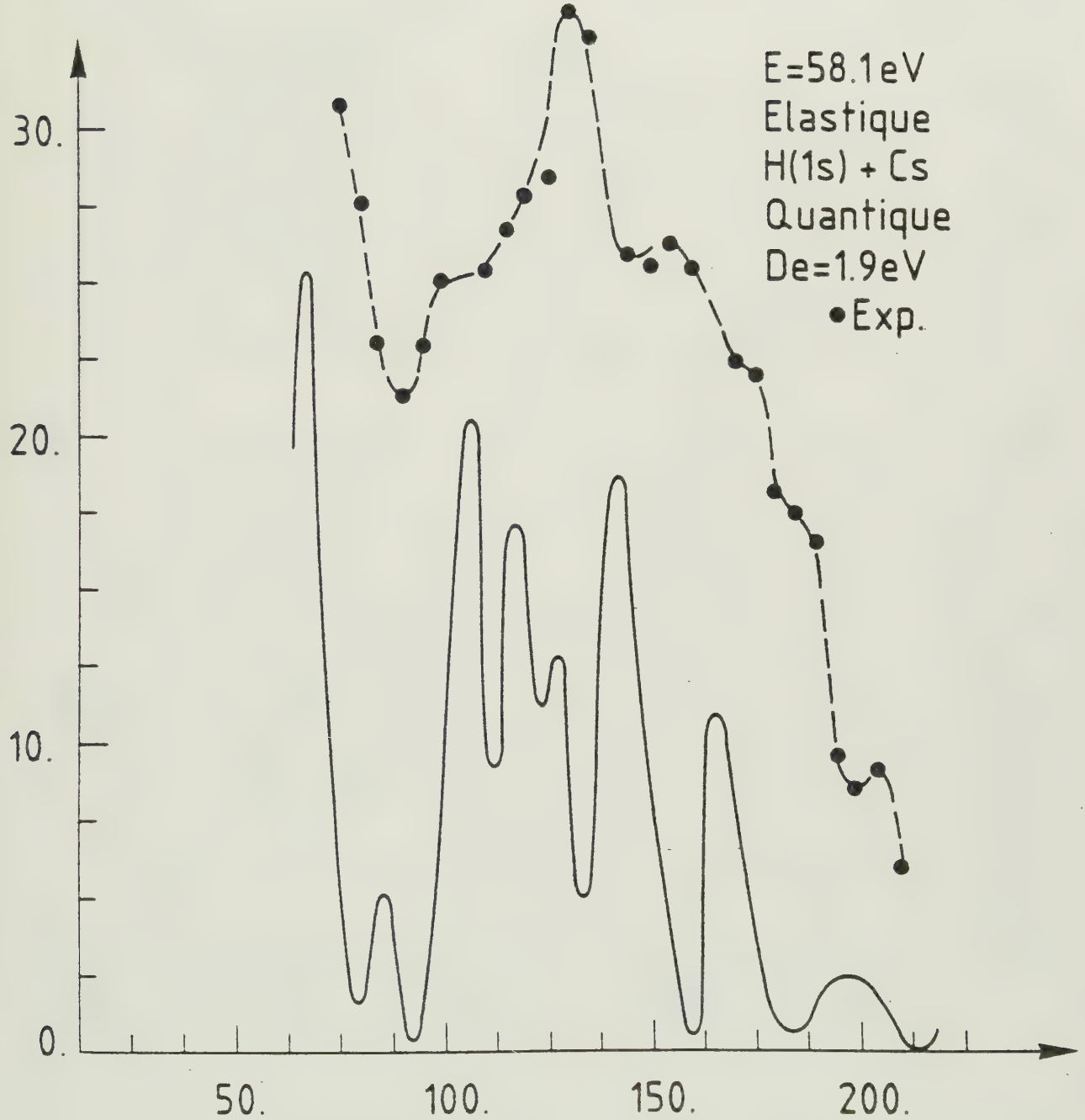

E=58.1eV
Elastique
H(1s) + Cs
Quantique
De=1.9eV
•Exp.
30.
20.
10.
0.
50.
100.
150.
200.

Figure 5

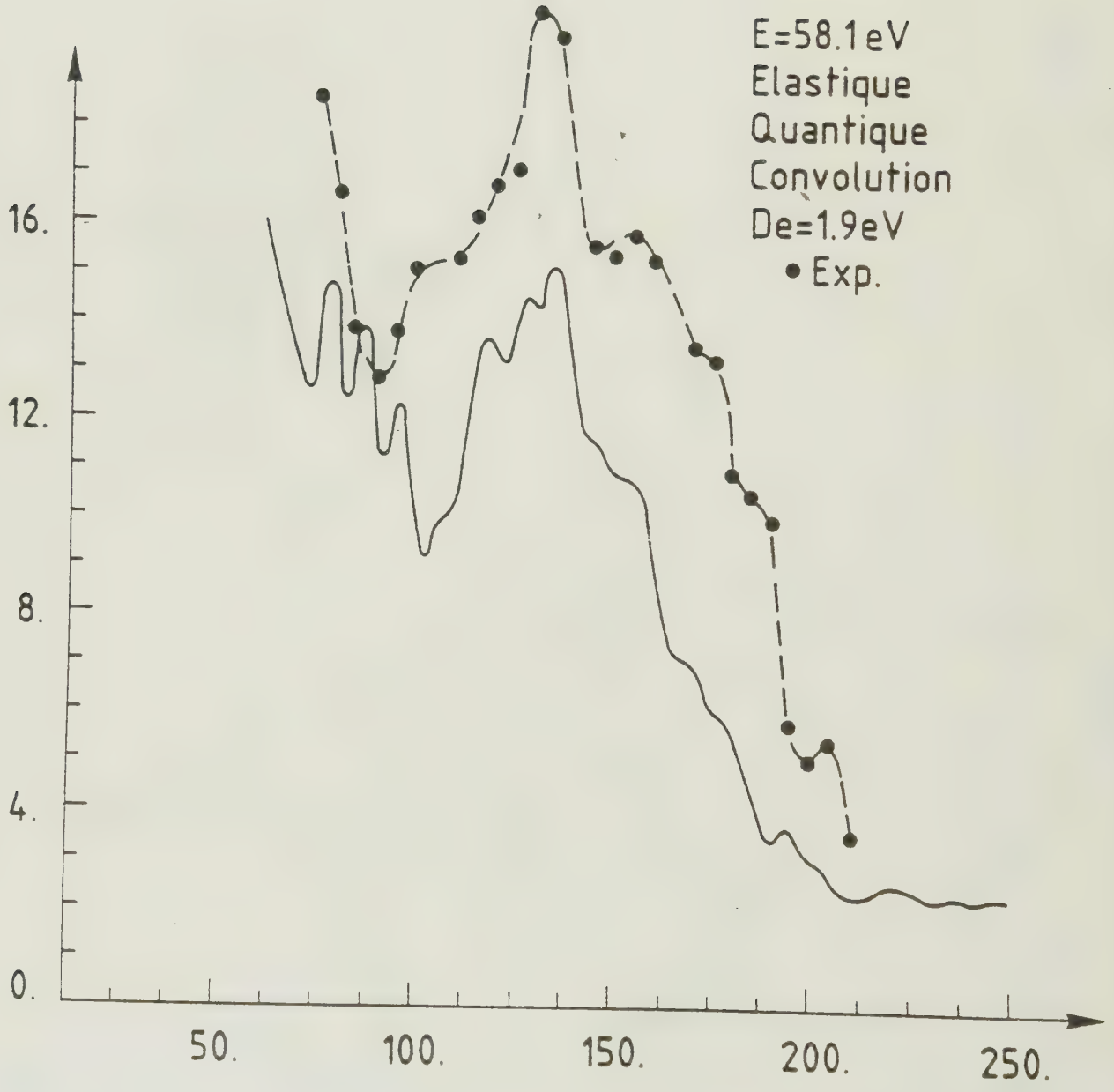

E=58.1eV
Elastique
Quantique
Convolution
De=1.9eV
• Exp.
16.
12.
8.
4.
0.
50.
100.
150.
200.
250.

Figure 5'

tielles théoriques : une courbe quantique sur la figure 7 et un calcul Landau-Zener (Fig. 6). L'interprétation des structures sur les deux figures peut être fait à l'aide de la fonction de déflexion du modèle Landau-Zener (Fig. B) et de la fonction de déflexion exacte (Fig. D). (Nous rappelons ici que les courbes dites "quantiques" sont calculées par une méthode J.W.K.B. dont les résultats sont comparables aux résultats quantiques). Il n'y a donc aucune contre-indication à parler des sections efficaces différentielles dites "quantiques" et des fonctions de déflexion correspondantes (classiques).

1) La fonction de déflexion θ_3 (Fig. D) présente un minimum à $\ell = 700$ et $\theta = 0{,}85$, qui correspond à un maximum localisé sur la courbe théorique (Fig. 7) à $\tau = 40$ eV deg. en bon accord avec l'expérience. La fonction de déflexion θ_3 du modèle Landau-Zener (Fig. B), bien qu'elle n'ait pas de minimum, présente une pente $\frac{d\theta}{db}$ assez faible à $\ell = 700$ correspondant à des angles θ de l'ordre de 1,20° et des probabilités de transition non négligeables. Ce comportement de θ_3 à grands paramètres d'impact permet une augmentation de la section différentielle et explique l'apparition du premier maximum à environ 60eV.deg. (Fig. 6), qui, quantativement, n'est pas en très bon accord avec l'expérience pour la valeur de $\tau = 40$ eV. deg.

2) La fonction de déflexion θ_3 (Fig. D) présente une variation très rapide de l'angle θ pour des valeurs de ℓ variant de 750 à 850, qui correspondent à une valeur de τ entre (49 et

100 eV.deg.). Le même comportement est présenté par la fonction θ_4 (Fig. D) pour des valeurs de ℓ : 780 et 850 (θ entre 100 et 138 eV.deg.). La variation rapide de θ entraîne une pente $\frac{d\theta}{db}$ assez grande ainsi qu'une faible section différentielle, affectée par des probabilités de transition très petites (Fig. D). La section différentielle "quantique" présente une structure caractérisée par un minimum entre 50 et 135 eV.deg. Cet intervalle devient plus petit après la convolution et l'accord avec l'expérience est meilleur (Fig. 7'). La structure du minimum sur la courbe de la section différentielle (Landau-Zener) (Fig. 6) peut être interprétée par le même mécanisme des grandes valeurs de pentes et de faibles valeurs des probabilités de transition (qui sont dans ce cas = 0 à ℓ = 700 ($b = R_x$)).

Une différence essentielle avec la section différentielle quantique (Fig. 7) est l'absence du grand pic à τ = 150 (Fig.6) qui est dû probablement au petit rainbow sur θ_4 (Fig. D) à θ = 2,86 correspondant à τ = 144 eV.deg. Ce pic permet à la section différentielle convoluée d'être en très bon accord avec la courbe expérimentale au niveau du rainbow principal (τ = 165 eV.deg.).

3) La structure principale du rainbow a τ = 165 eV.deg. sur la courbe expérimentale est reproduite par les deux courbes quantiques (Fig. 7 et 7') et Landau-Zener (Fig. 6 et 6'). Cette structure correspond au minimum de la fonction de déflexion ionique θ_4 (Fig. D et B) à θ = 3,67°.

4) Les petites oscillations à des valeurs de $\tau > 200$ eV.deg. sur la courbe expérimentale correspondent aux interférences entre les deux branches répulsives des potentiels adiabatiques $X^1\Sigma$ et $A^1\Sigma$ (Fig. 1).

L'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques peut être amélioré en modifiant légèrement les régions à petit R des potentiels et en les rendant moins répulsives. Cette modification permettrait une meilleure comparaison entre les courbes (Fig. 7-10) expérimentales et théoriques pour des angles supérieurs à l'angle rainbow, bien qu'une partie du désaccord soit liée au bruit de fond de l'expérience.

L'interprétation de la section différentielle pour E = 50 eV en terme de fonction de déflexion et probabilité de transition est valable pour d'autres énergies excepté peut être pour des grandes énergies (≃ 200 eV) (Fig. 10) où probablement d'autres mécanismes interveinnent par l'ouverture de nouvelles voies inélastiques à petit R.

D'une façon générale on observe sur les figures 11 et 12, qui représentent ρ en fonction de τ pour les énergies de 58, 78 et 197 eV, les mêmes structures que celles commentées pour l'énergie 50 eV (excepté le cas d'énergie élevée de 197 eV où n'apparaît clairement que le rainbow).

On remarque sur les figures 11 à 15, où est représenté σ en fonction de θ pour les énergies (50, 58, 78, 197) un accord global entre théorie et expérience sur la forme des courbes.

Sur les figures 16, 17 et 18, nous reportons les résultats obtenus lorsqu'on fait varier la profondeur du puits de potentiel, les valeurs de 1,86 eV / 5 / ou de 1,90 eV / 23 / donnent de bons résultats ; par contre, les valeurs de 1,82 eV / 2 / et de 1,96 eV / 1 / ne peuvent reproduire les résultats expérimentaux aussi bien que les valeurs précédentes.

La comparaison des résultats expérimentaux et des sections différentielles calculées pour différentes valeurs du puits de potentiel $X^1\Sigma$, conduit à une réduction importante de l'incertitude sur la profondeur de ce puits, dont la valeur varie selon les spectroscopistes de 1.82 eV à 2.14 eV /3/.

Ainsi l'incertitude passe de 0.33 eV pour les valeurs spectroscopiques à 0.14 eV pour les valeurs de diffusion.

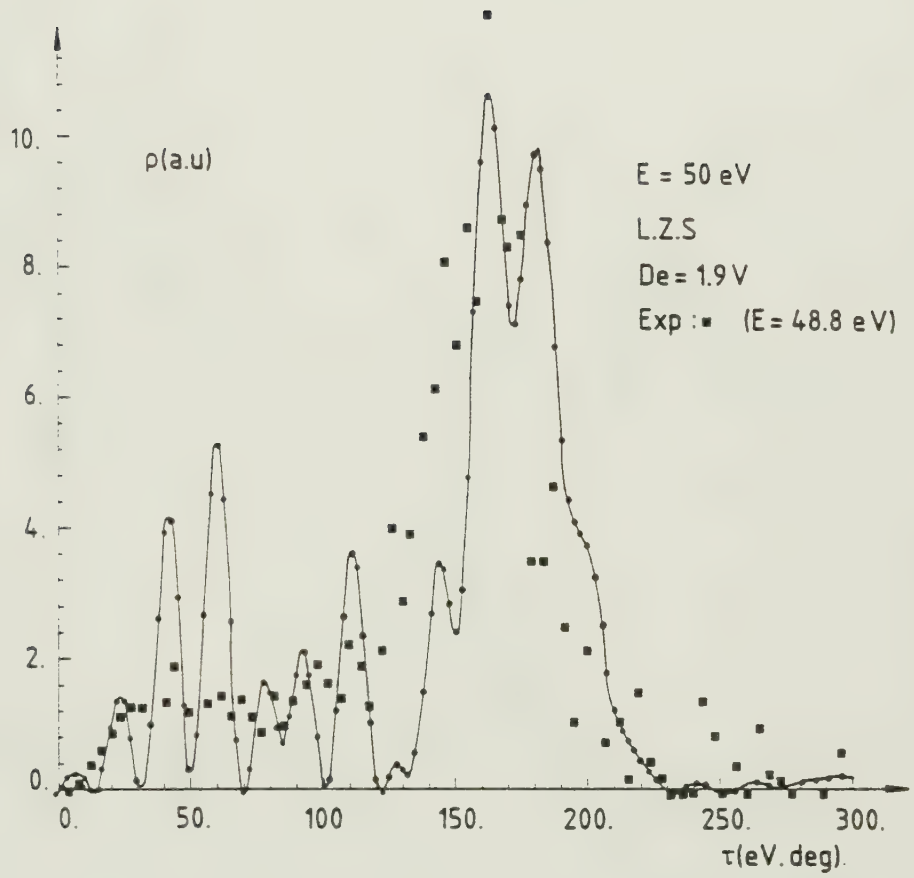

ρ(a.u)
E = 50 eV
L.Z.S
De = 1.9 V
Exp : ▪ (E = 48.8 eV)
10.
8.
6.
4.
2.
0.
0.
50.
100
150.
200.
250.
300.
τ(eV. deg).

Figure 6

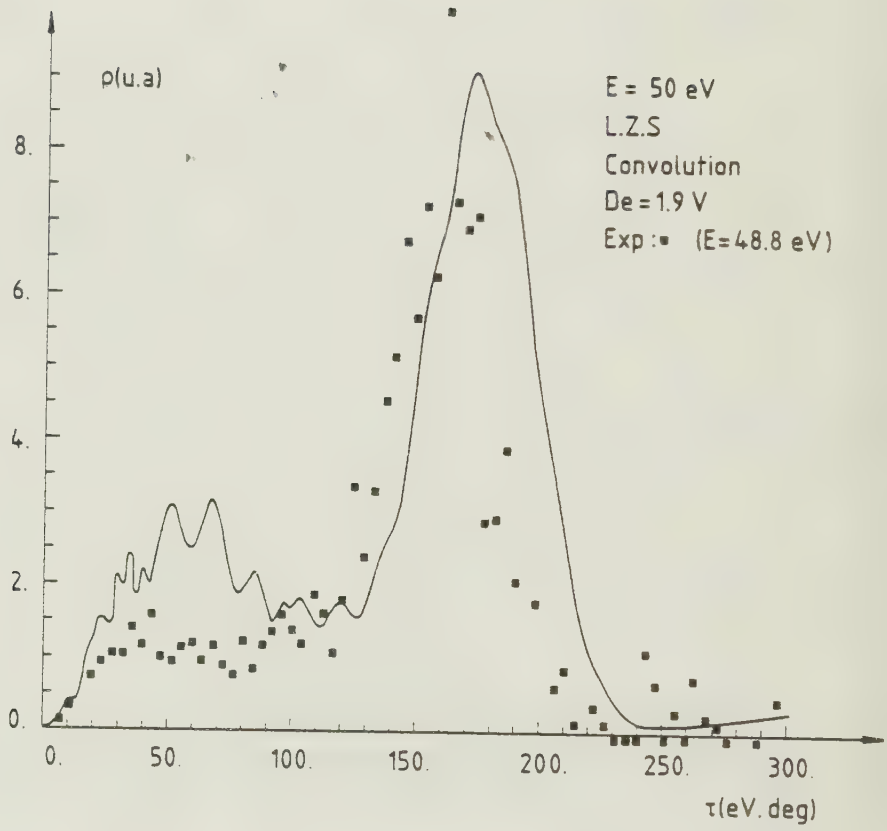

ρ(u.a)
E = 50 eV
L.Z.S
Convolution
De = 1.9 V
Exp : ▪ (E=48.8 eV)
8.
6.
4.
2.
0.
0.
50.
100.
150.
200.
250.
300.
τ(eV. deg)

Figure 6'

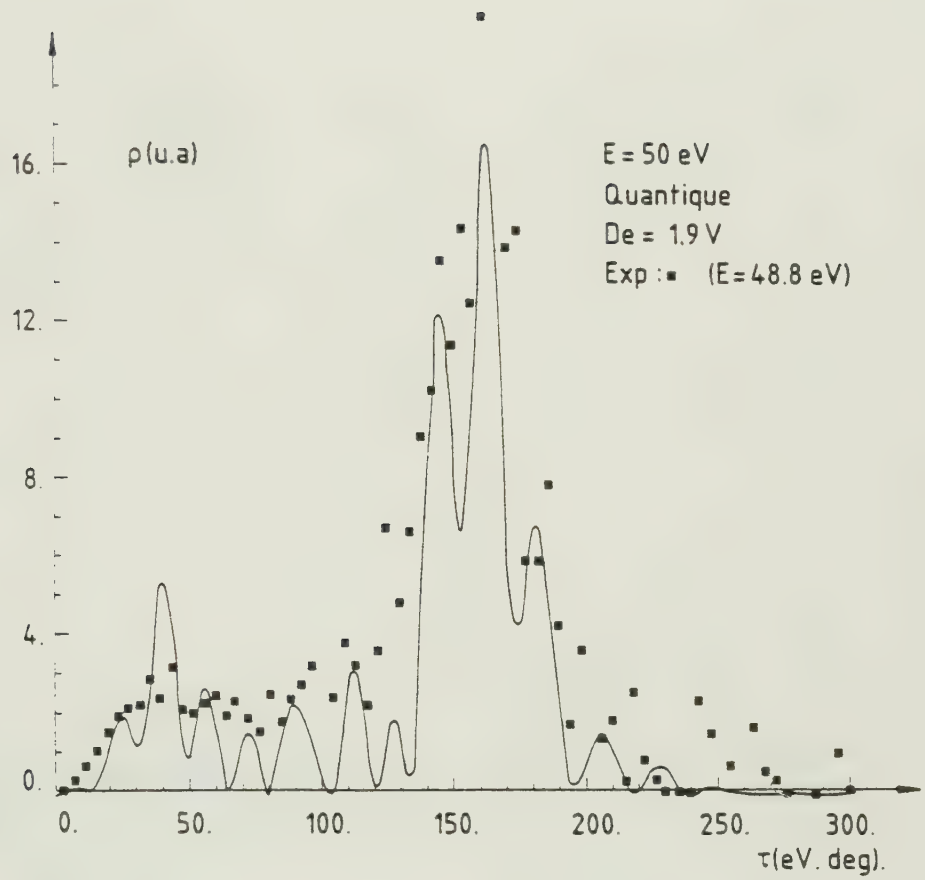

ρ(u.a)
16.
12.
8.
4.
0.
E = 50 eV
Quantique
De = 1.9 V
Exp : ▪ (E = 48.8 eV)
0.
50.
100.
150.
200.
250.
300.
τ(eV. deg).

Figure 7

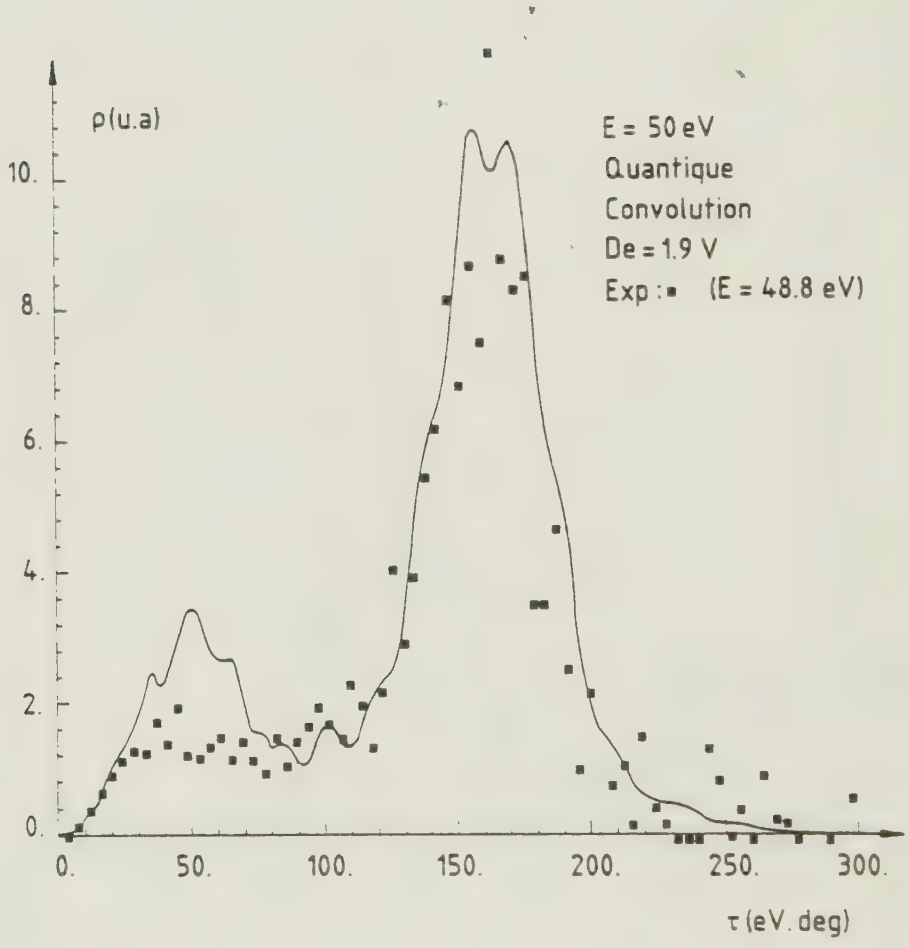

ρ(u.a)
E = 50 eV
Quantique
Convolution
De = 1.9 V
Exp : ▪ (E = 48.8 eV)
10.
8.
6.
4.
2.
0.
0.
50.
100.
150.
200.
250.
300.
τ (eV. deg)

FIG : 7'

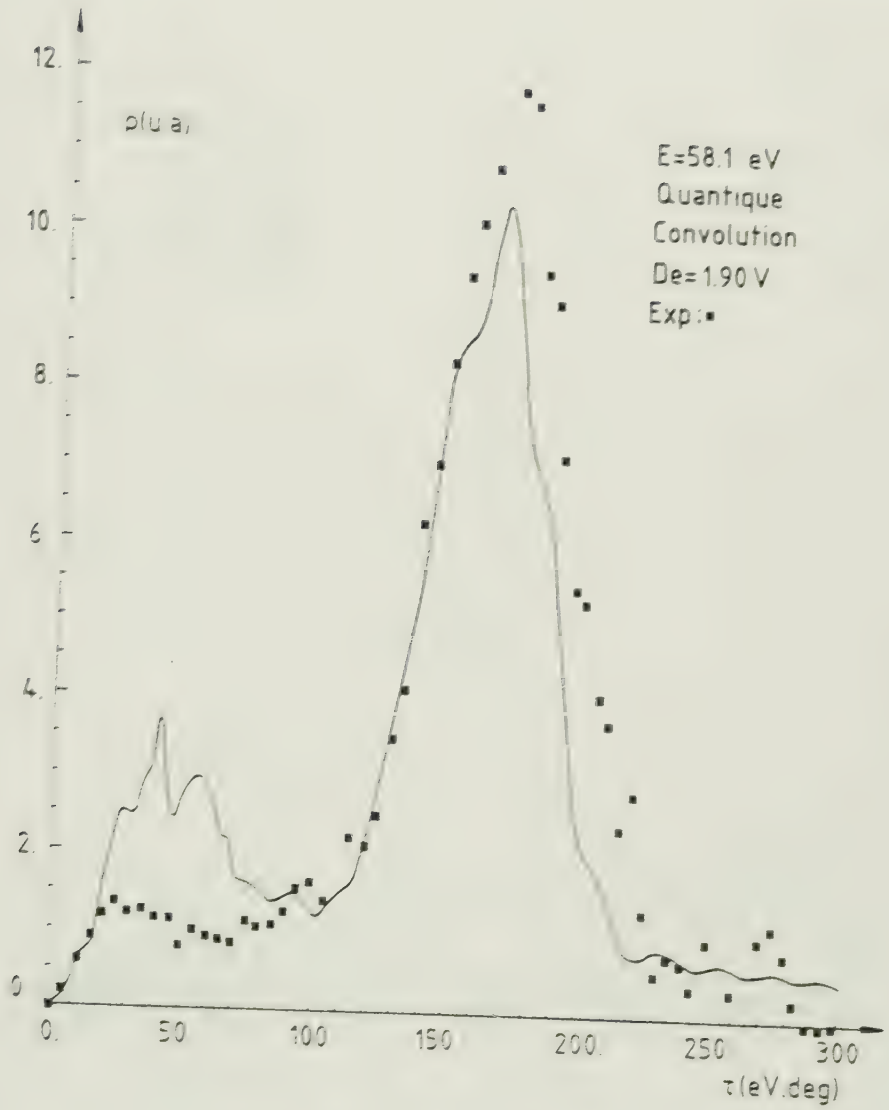

12.
10.
8.
6
4.
2.
0
p(u.a.)
E=58.1 eV
Quantique
Convolution
De=1.90 V
Exp:▪
0.
50
100
150
200.
250
300
τ(eV.deg)

FIG : 8

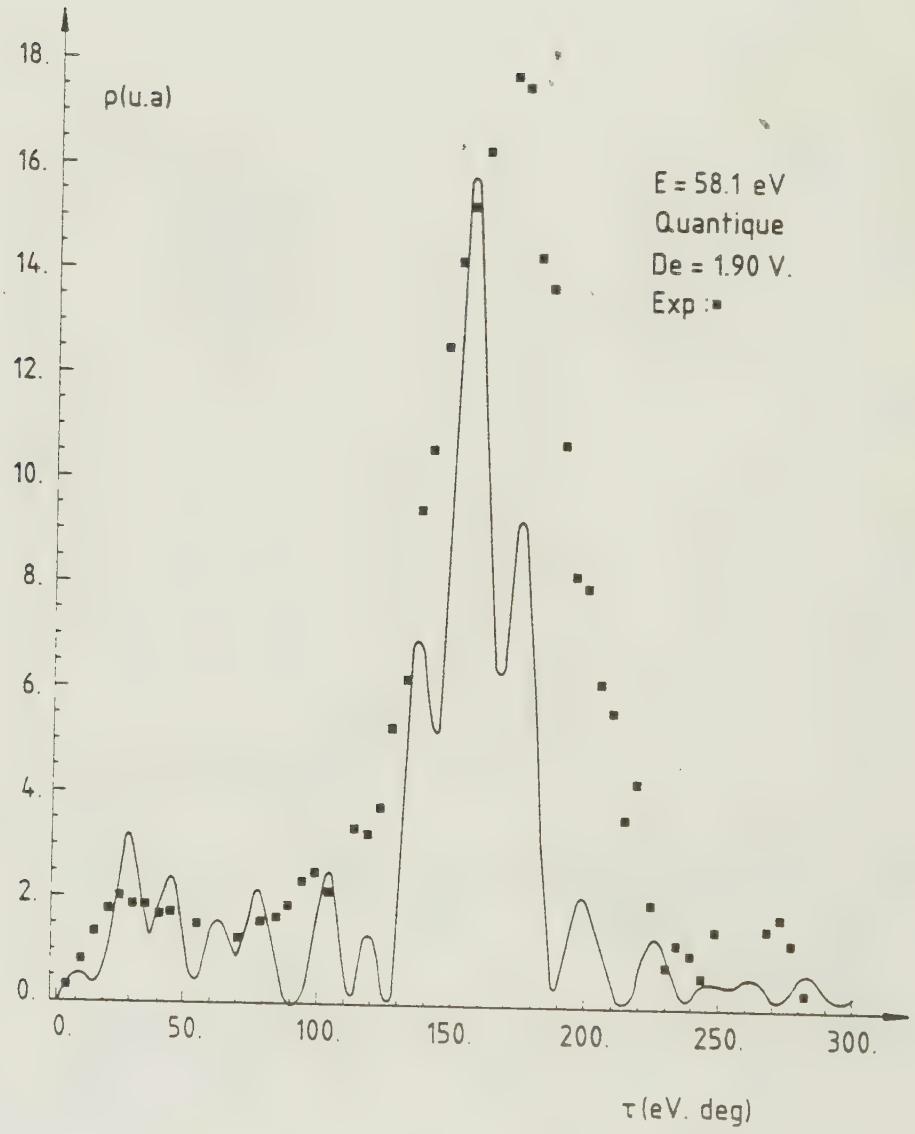

18.
16.
14.
12.
10.
8.
6.
4.
2.
0.
ρ(u.a)
E = 58.1 eV
Quantique
De = 1.90 V.
Exp :
0.
50.
100.
150.
200.
250.
300.
τ (eV. deg)

FIG : 8'

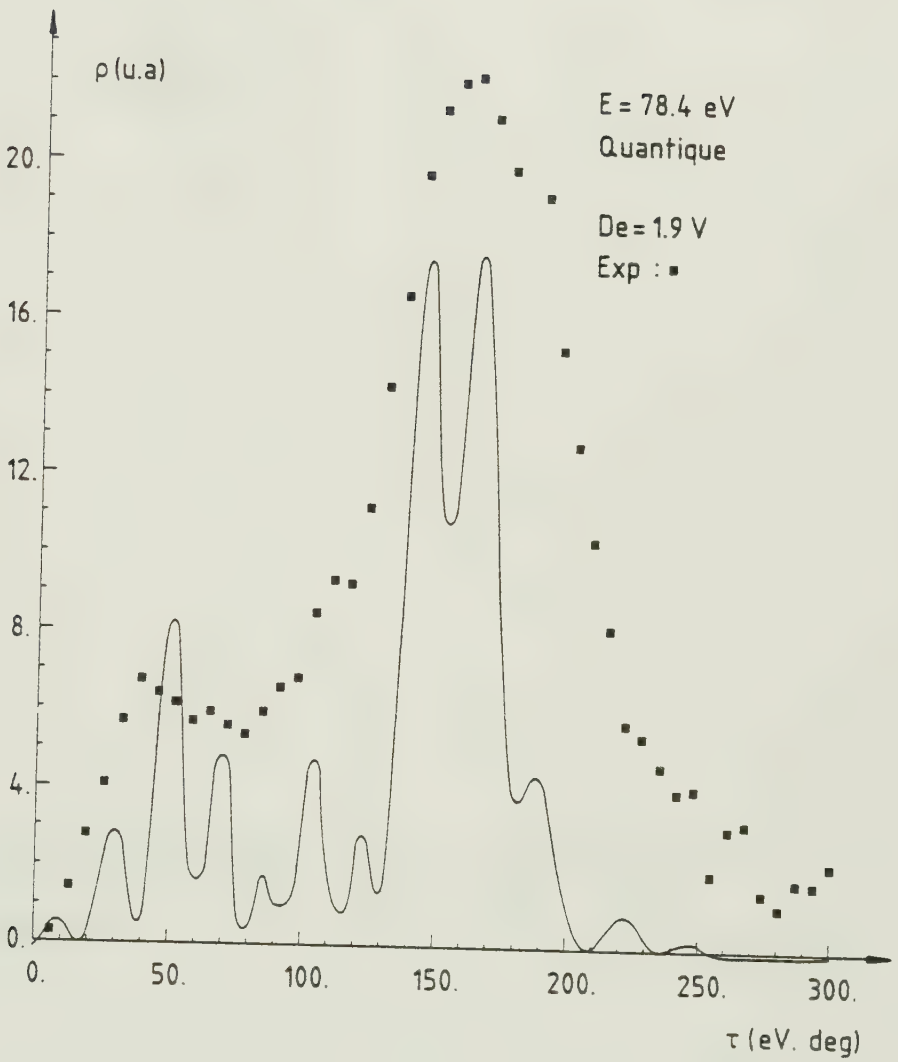

ρ (u.a)
E = 78.4 eV
Quantique
De = 1.9 V
Exp : ▪
20.
16.
12.
8.
4.
0.
0.
50.
100.
150.
200.
250.
300.
τ (eV. deg)

FIG : 9

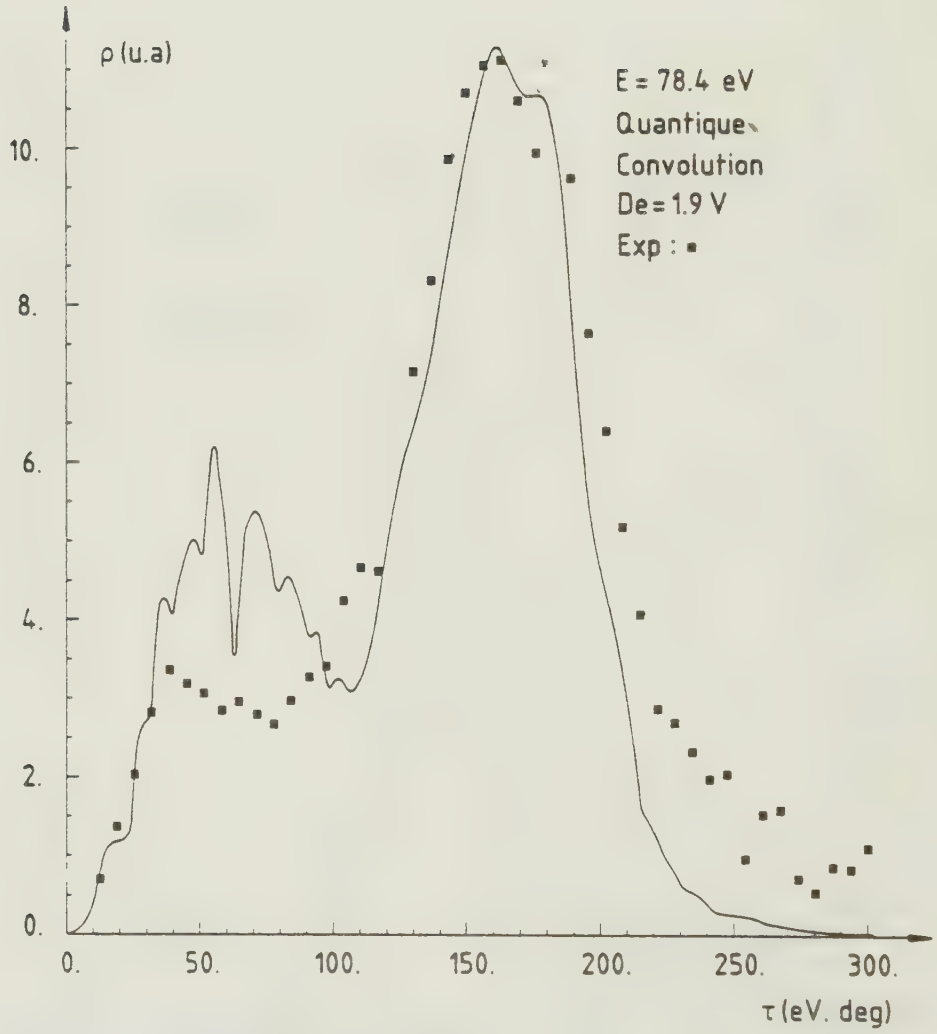

ρ (u.a)
E = 78.4 eV
Quantique
Convolution
De = 1.9 V
Exp : ▪
10.
8.
6.
4.
2.
0.
0.
50.
100.
150.
200.
250.
300.
τ (eV. deg)

FIG : 9'

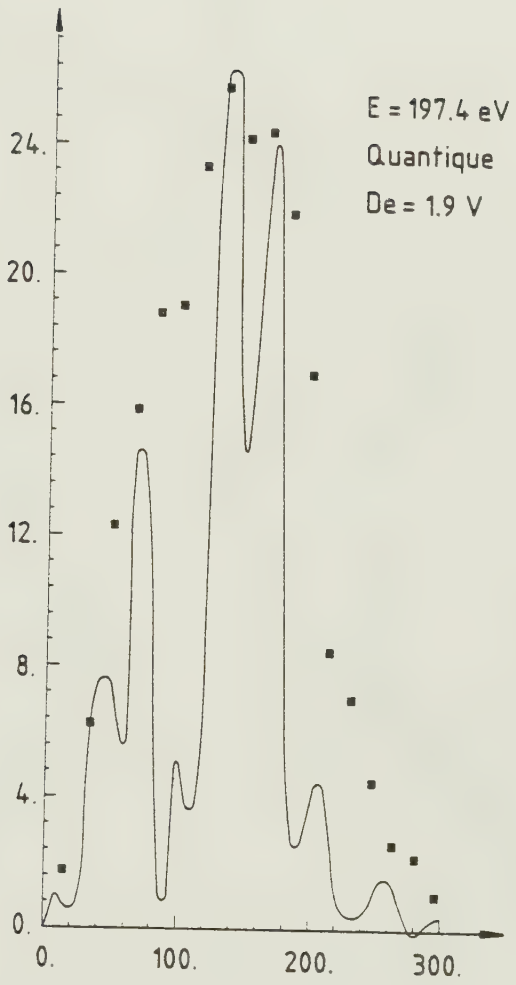


FIG : 10

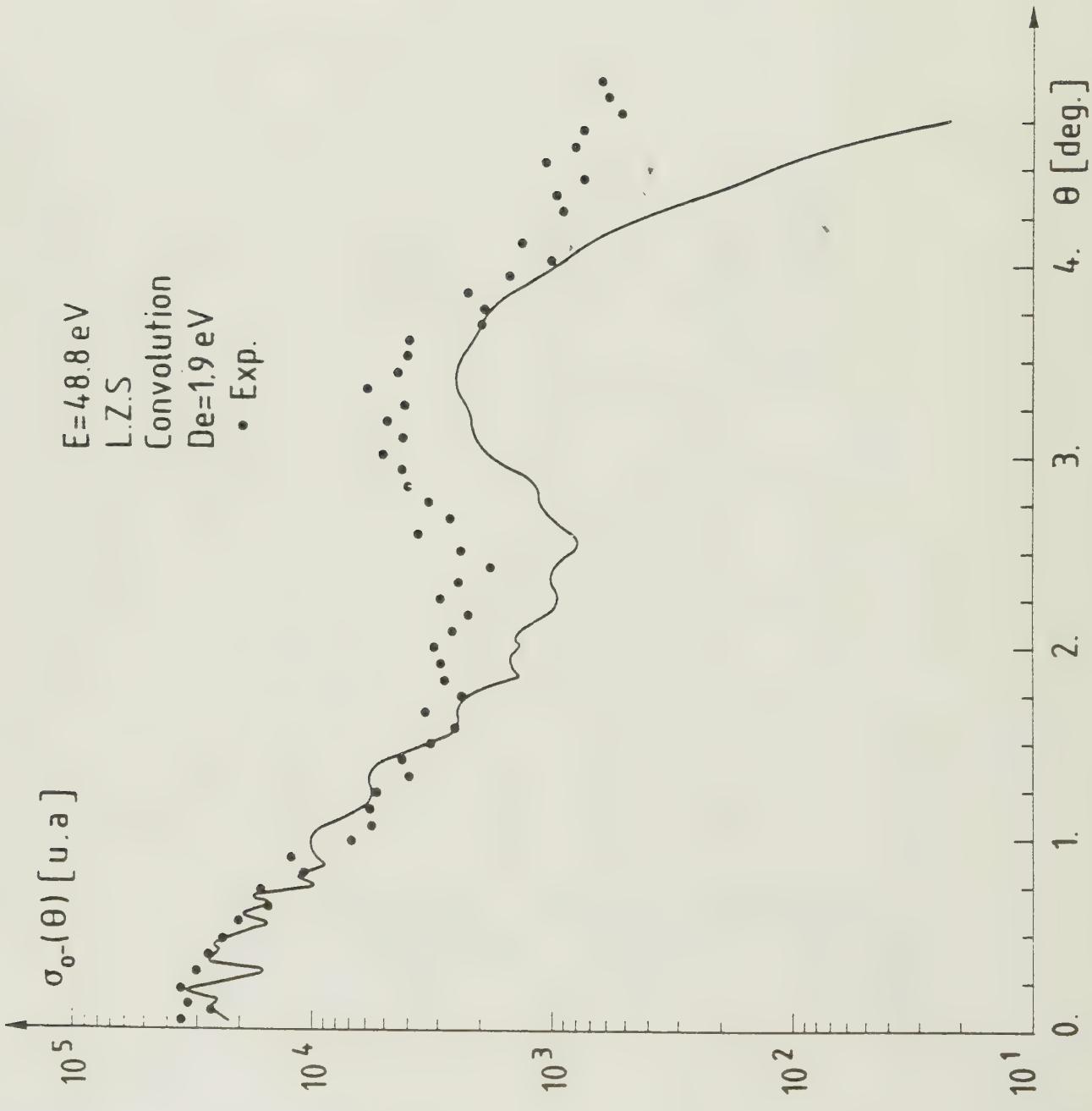

E=48.8 eV
L.Z.S
Convolution
De=1.9 eV
• Exp.
σ_o-(θ) [u.a]
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
0.
1.
2.
3.
4. θ [deg.]

FIG : 11

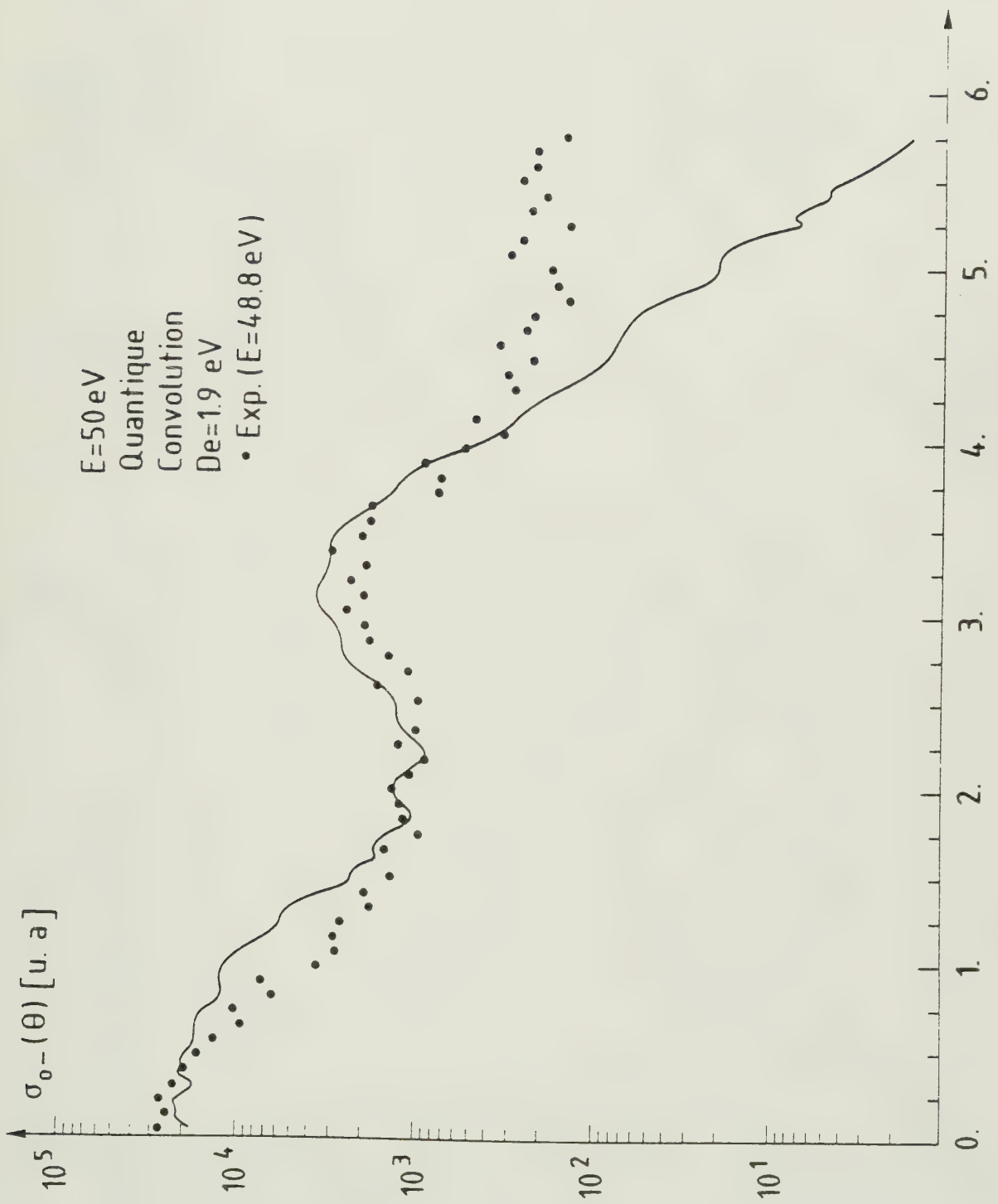

E=50 eV
Quantique
Convolution
De=1.9 eV
• Exp. (E=48.8 eV)
$\sigma_{o-}(\theta)$ [u. a]
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
0.
1.
2.
3.
4.
5.
6.
θ [deg.]

FIG : 12

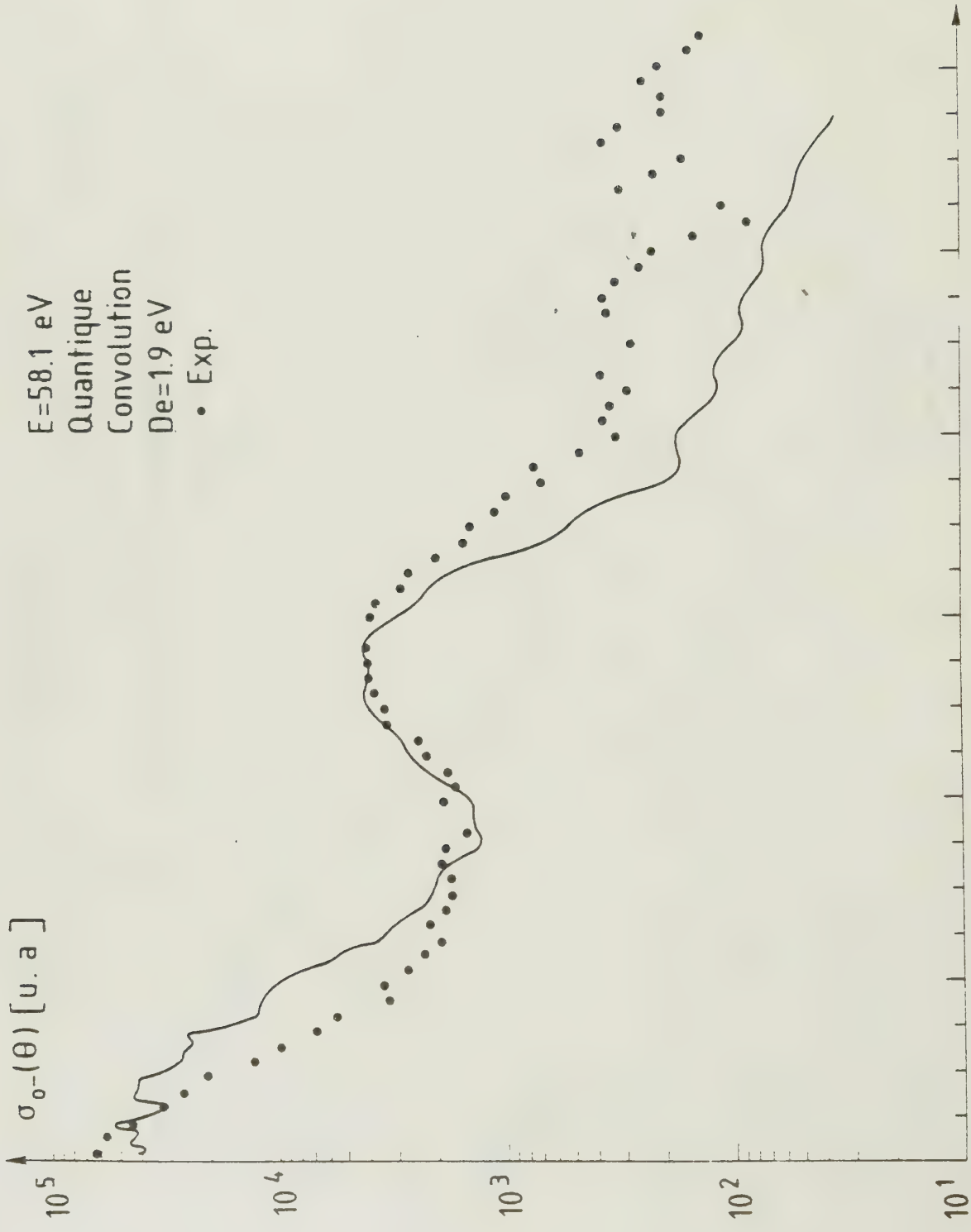

E=58.1 eV
Quantique
Convolution
De=1.9 eV
• Exp.
σ_o-(θ) [u. a]
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
0.
1.
2.
3.
4.
5.
6.
θ [deg.]

FIG:13

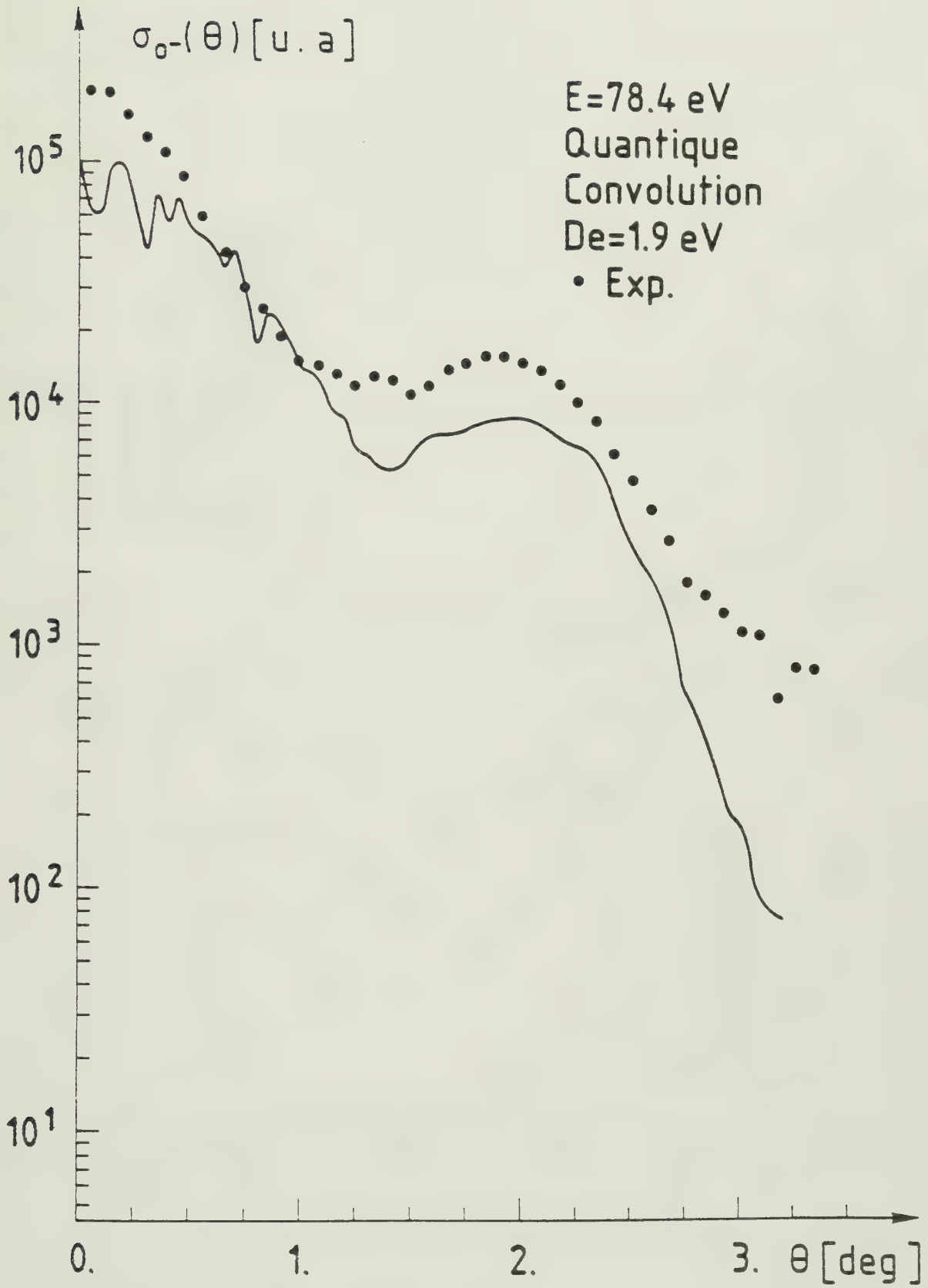

σ_o-(θ) [u. a]
E=78.4 eV
Quantique
Convolution
De=1.9 eV
• Exp.
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
0.
1.
2.
3.
θ [deg]

FIG : 14

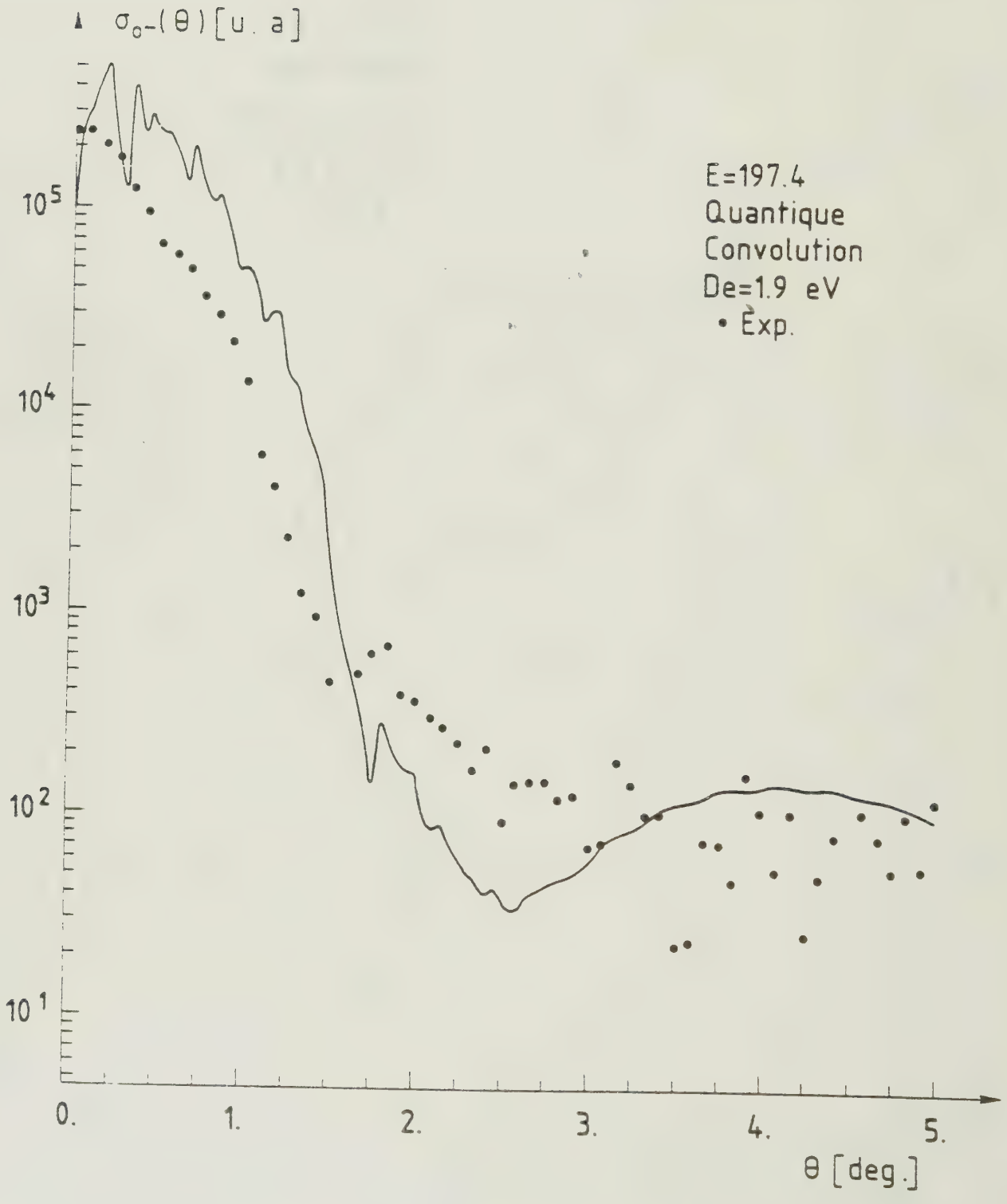

σ0-(θ)[u.a]
E=197.4
Quantique
Convolution
De=1.9 eV
• Exp.
10^5
10^4
10^3
10^2
10^1
0.
1.
2.
3.
4.
5.
θ [deg.]

FIG : 15

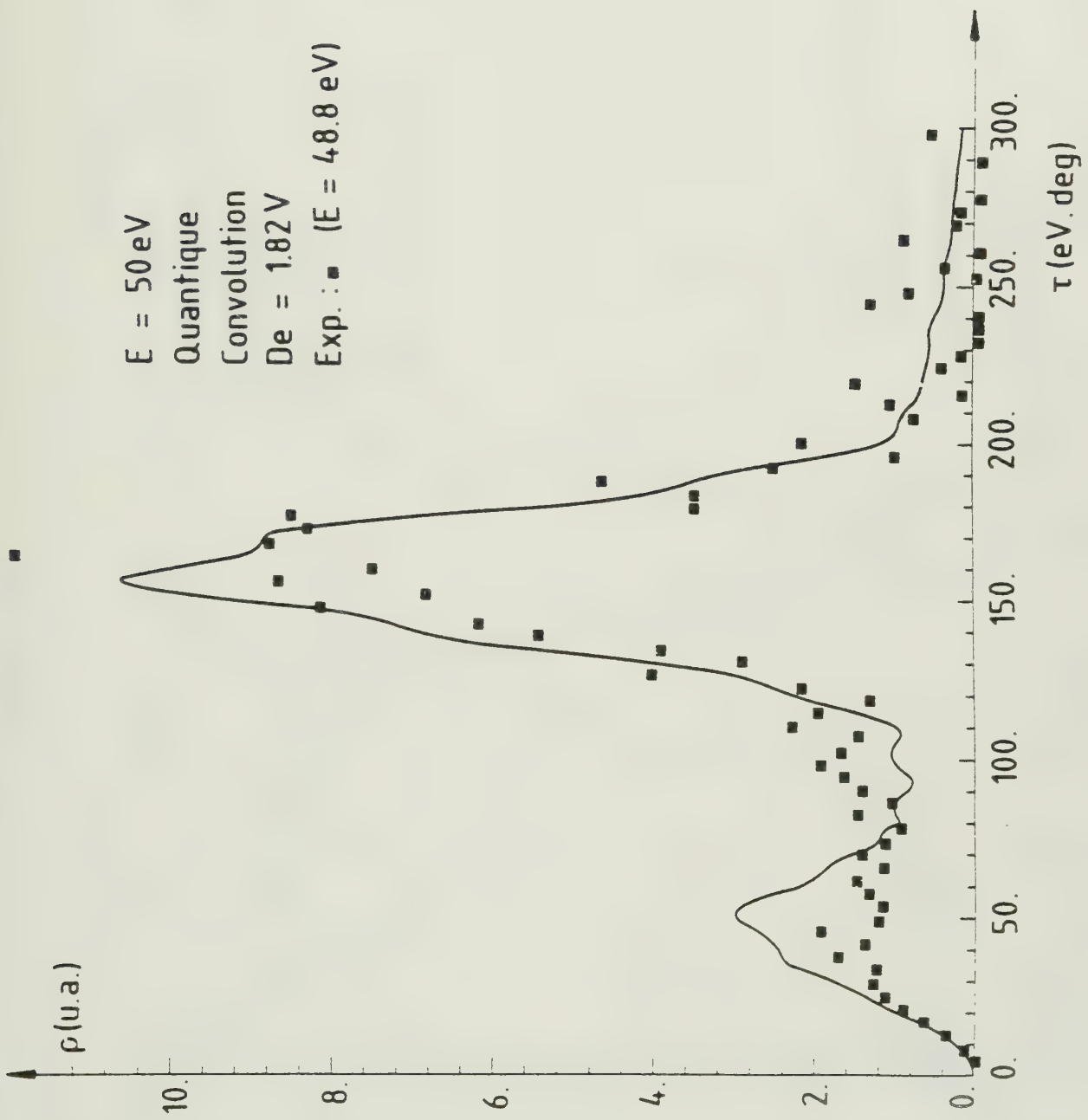

E = 50 eV
Quantique
Convolution
De = 1.82 V
Exp. : ▪ (E = 48.8 eV)
ρ(u.a.)
10.
8.
6.
4.
2.
0.
0.
50.
100.
150.
200.
250.
300.
τ (eV.deg)

FIG : 16

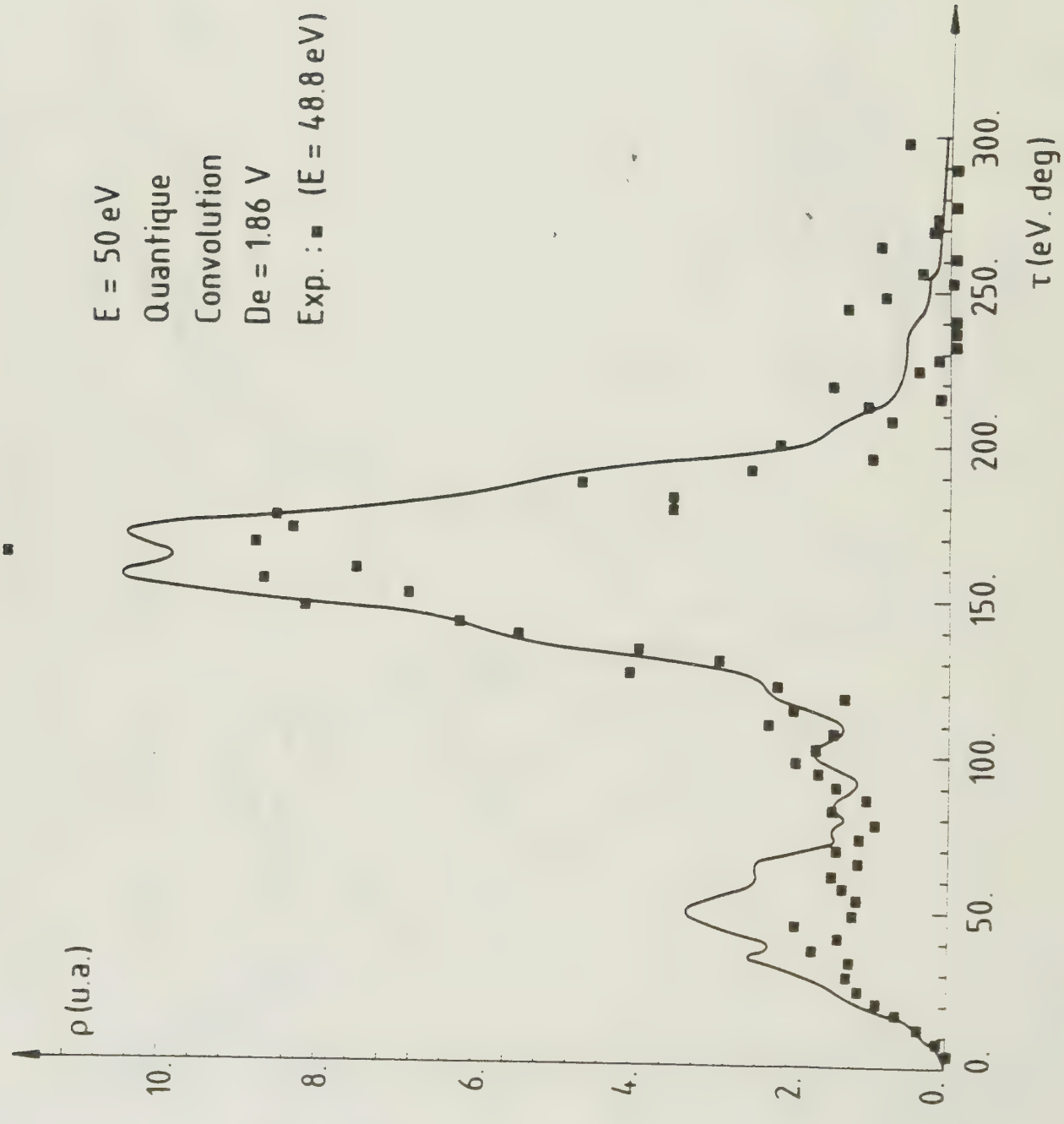

E = 50 eV
Quantique
Convolution
De = 1.86 V
Exp. : ▪ (E = 48.8 eV)
ρ (u.a.)
10.
8.
6.
4.
2.
0.
0.
50.
100.
150.
200.
250.
300.
τ (eV. deg)

FIG: 17

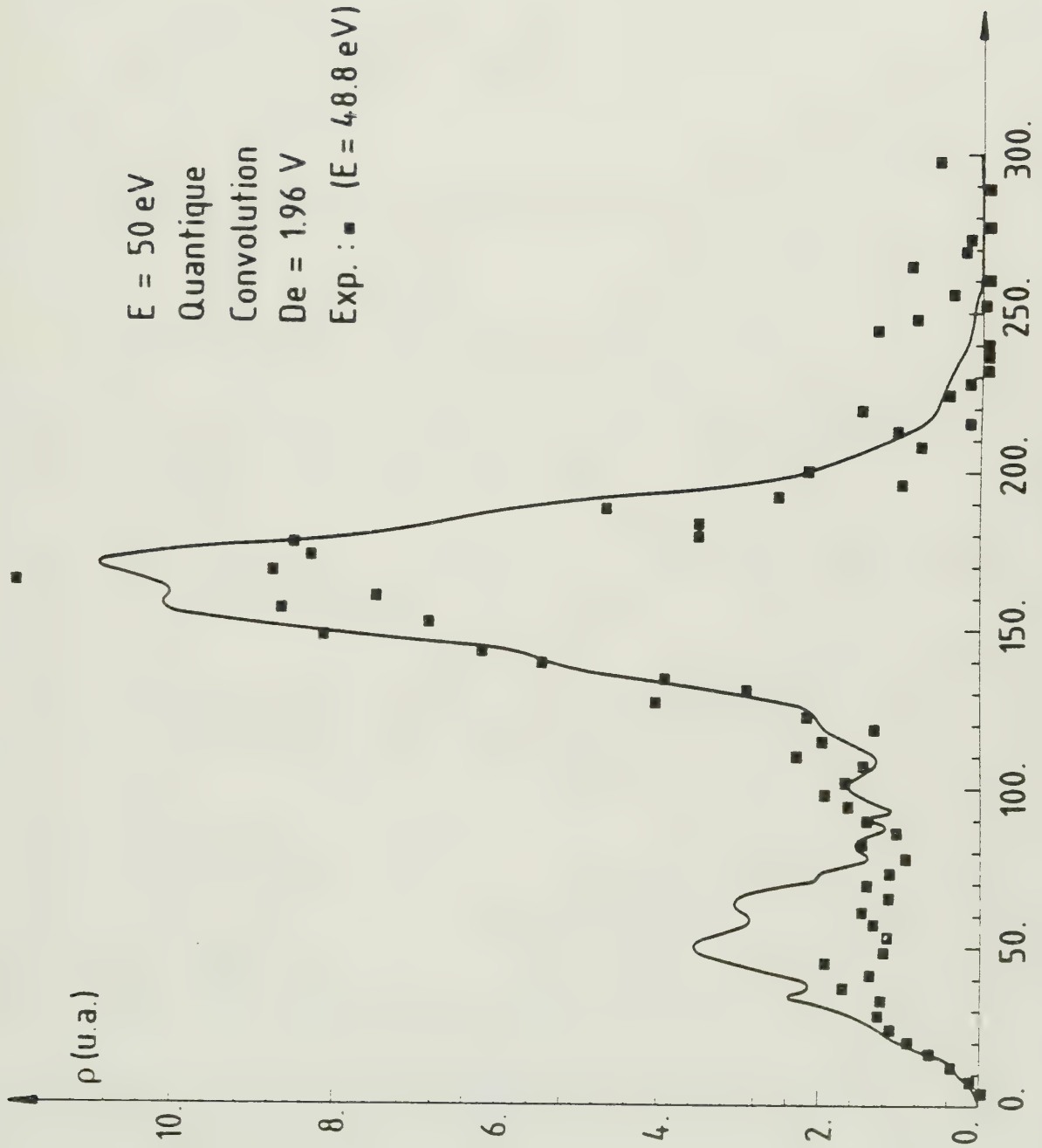

E = 50 eV
Quantique
Convolution
De = 1.96 V
Exp. : ▪ (E = 48.8 eV)
ρ (u.a.)
10.
8.
6.
4.
2.
0.
0.
50.
100.
150.
200.
250.
300.
τ (eV. deg)

FIG:18

REFERENCES

1 - G.M. ALMY et M. RASSWEILER
Phys. Rev., 53, 890 (1938).

2 - U. RINGSTRÖM
J. Mol. Spectrosc., 36, 232 (1970).

3 - A.C. TAM et W. HAPPER
J. Chem. Phys., 64, 2456 (1976).

4 - Y.K. HSIEH, S.C. YANG, A.C. TAM et W.C. STWALLEY
J. Chem. Phys., 68, 1448 (1978).

5 - W.C. STWALLEY, S.C. YANG, Y.K. HSIEH, F.B. ORTH et K.C. LI
J. Chem. Phys., 69, 1791 (1978).

6 - A.M. KARO, M.A. GARDNER et J.R. HISKES
J. Chem. Phys., 68, 1942 (1978).

7 - B. LASKOWSKI
En publication.

8 - R.S. MULLIKEN
Phys. Rev., 50, 1028 (1936).

9 - R.K. JANEV et Z.M. RADULOVIC
10th I.C.P.E.A.C., Paris (1977).

10 - R. GRICE et D.R. HERSCHBACH
Molec. Phys., 27, 159 (1974).

11 - R.K. JANEV
J. Chem. Phys., 64, 1891 (1976).

12 - R.E. OLSON, E.J. SHIPSEY et J.C. BROWNE
Phys. Rev. A, 13, 180 (1976).

13 - S.A. ADELMAN et D.R. HERSCHBACH
Molec. Phys., 793 (1977).

14 - R.E. OLSON
Phys. Lett., 77 A, 143 (1980).

15 - B.R. JOHNSON
Chem. Phys., 2, 381 (1973).

16 - B.R. JOHNSON
Chem. Phys. Lett., 27, 373 (1974).

17 - B.R. JOHNSON
J. Computational Phys., 13, 445 (197).

18 - R.E. OLSON et F.T. SMITH
Phys. Rev. A 3, 1607 (1971).

19 - G.A.L. DELVIGNE et J. LOS
Physica (Utr.), 67, 166 (1973).

20 - G.P. RAABE
Z. Naturforsch, 28 a, 1642 (1973).

21 - P. PRADEL, M. EL MADDARSI et A. VALENCE
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys., 14, 541 (1981).

22 - R.W. NUMRICH et D.G. TRUHLAR
J. Phys. Chem., 25, 2745 (1975).

23 - G. HERZBERG
Mol. Spect. Mol. Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules (2nd edn. (N.Y.) : Van Nostrand Reinhold).

24 - E.E. NIKITIN, M. Ya. OVCHINNIKOVA, B. ANDRESSEN et A.E. DE VRIEN
Chem. Phys., 14, 121 (1976).

CHAPITRE V

CONCLUSION

Le travail présenté ici est l'étude des sections efficaces différentielles élastiques et d'attachement électronique du système HCs. Ce travail représente la première étude réalisée de façon différentielle sur ce système. Les mesures des sections efficaces différentielles relatives sont effectuées dans un domaine d'énergie variant de 50 à 500 eV. Du point de vue expérimental, cette étude est caractérisée par des mesures simultanées sur les voies élastique et inélastique ; ces mesures sont effectuées donc dans les mêmes conditions expérimentales, qui étaient souvent dans la limite de la détection ; puisqu'on a vu que les taux de comptage sur les deux voies exploitées étaient très faibles, ce qui nous entraînait à des temps totaux de manipulations de l'ordre de 24 heures, cela demandait une stabilité quasi-absolue du faisceau ionique primaire, ce qui n'était pas facile à réaliser pour nos basses énergies.

Les structures d'interférences sur les courbes expérimentales nous ont permis une meilleure compréhension du mécanisme de la collision et une détermination plus précise des paramètres des potentiels régissant les processus élastiques et

d'attachement électronique. La valeur du puits de potentiel $X^1\Sigma$ de la voie d'entrée (1,86 → 1,9 eV) est déterminée par la comparaison des résultats expérimentaux et théoriques inélastiques et non pas à l'aide des résultats élastiques, comme c'est généralement le cas dans les expériences de diffusion de particules. Cette particularité est due à la dégénérescence à grande distance internucléaire de l'état $X^1\Sigma$ et de l'état triplet répulsif $^3\Sigma$. La règle de conservation de multiplicité ou de spin interdit toute contribution, par croisement de courbes, de l'état triplet $^3\Sigma$ à la voie inélastique (diabatique ionique) correspondant à un état singulet $^1\Sigma$. Dans le cas élastique, l'état triplet $^3\Sigma$ intervient avec une pondération de 3/4 dans le processus de diffusion en étouffant partiellement la structure "rainbow" liée à l'état $X^1\Sigma$.

Le calcul des sections efficaces différentielles élastiques et d'attachement électronique est réalisé à l'aide d'un modèle à deux états. Nous avons construit cette base en utilisant deux courbes de potentiels R.K.R. déterminées à l'aide de données spectroscopiques du système HCs. Ces courbes de potentiels correspondent aux états adiabatiques $X^1\Sigma$: (H(1s) + Cs(6s)) et $A^1\Sigma$: (H(1s) + Cs(6p)). Nous avons relié diabatiquement ce dernier par une courbe coulombienne à l'état $^1\Sigma$: (H^- + Cs^+). La courbe obtenue ainsi est en quelque sorte une courbe de potentiel calculée en première approximation à l'aide de l'état $A^1\Sigma$ et de l'état ionique $^1\Sigma$: (H^- + Cs^+) sans tenir compte des interactions qui interdisent le croisement de courbes de même symétrie.

La comparaison des sections efficaces différentielles expérimentales et théoriques a mis en évidence la validité de ce modèle à deux états sur tout le domaine d'énergie considéré dans nos calculs (50 - 200 eV).

Les courbes expérimentales de la section efficace différentielle inélastique, portée en coordonnées réduites ($\rho = \sigma(\theta)\ \theta \sin\theta$ en fonction de $\tau = E\theta$), présentent deux structures "rainbows" à $\tau \simeq 40$ et 165 eV.deg. Ces deux structures sont reproduites par les calculs théoriques effectués d'une part à l'aide d'une méthode J.W.K.B. généralisée à plusieurs voies et, d'autre part à l'aide du modèle Landau-Zener. Ce dernier ne reproduit que qualitativement la première structure.

En plus du minimum correspondant à la deuxième structure ($\simeq$ 165 eV.deg), la fonction de déflexion J.W.K.B. fait apparaître deux "rainbows" supplémentaires, dont l'un d'eux correspond à la première structure ($\simeq$ 40 eV.deg.). Les deux "rainbows" supplémentaires contiennent en quelque sorte des informations sur l'écart qui existe entre potentiel diabatique et potentiel adiabatique dans la région du point de croisement R_x. Cet écart est important dans le cas où la séparation adiabatique à R_x n'est plus négligeable, comme c'est le cas ici.

La deuxième structure "rainbow" sur la section efficace différentielle inélastique est liée au minimum du puits du potentiel $X^1\Sigma$, dont la profondeur varie selon les spectroscopistes de 1,81 eV à 2,14 eV.

Cette grande différence d'estimation est due à l'absence de mesures spectroscopiques correspondant aux niveaux vibrationnels proches de la dissociation de $X^1\Sigma$. Toutes ces valeurs sont déterminées en ajustant différentes formes de potentiels dans la région asymptotique. La comparaison de nos résultats expérimentaux et théoriques nous a permis une réduction importante de l'incertitude sur la profondeur du puits. Celle-ci passe de 0,33 eV à 0,14 eV.

APPENDICE 1

Dans cet Appendice nous présentons un résumé de l'étude des sections efficaces différentielles élastiques et d'échange concernant le système H^+Cs. Nous nous limitons dans ce résumé à l'interprétation théorique des résultats expérimentaux réalisés dans notre laboratoire et contenus dans les références / 1, 2 / pour la partie élastique et / 3 / pour le processus d'échange de charge.

I - Section efficace différentielle élastique

Les résultats expérimentaux représentaient un bon test pour le potentiel calculé dans la référence / 4 /. A l'aide de ce potentiel nous avons calculé des sections différentielles pour différentes énergies ($\sim$13,4 à 24,2 eV).

Le calcul a été fait par la méthode des phases stationnaires qui montre clairement les limites de la description classique et les modifications introduites par les effets quantiques. Il est important de remarquer que cette méthode évite le problème posé dans la méthode des ondes partielles et qui nécessite la considération d'environ 4 000 ondes partielles dans le calcul de la section différentielles élastique vu la grande portée du potentiel H^+Cs.

DIFFERENTIAL ELASTIC CROSS-SECTION CALCULATION OF H^+ ION ON Cs TARGET USING UNIFORM AND TRANSITIONAL APPROXIMATIONS

M. EL MADDARSI and A. VALANCE
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Service de Physique Atomique, 91190 Gif-sur-Yvette, France

Received 23 September 1978; in final form 27 February 1979

Differential cross sections for elastic scattering have been calculated for the hydrogen ion projectile on a Cs atom target over the energy range 13.4–24.2 eV using the stationary phase method associated with a uniform approximation or with a transitional approximation according to the scattering angle.

The experimental elastic cross sections obtained in our laboratory by Scheidt et al. and the calculated elastic cross sections computed by exact evaluation of the partial wave sum using JWKB phase shifts [1] have shown a rainbow structure corresponding to a well in the interatomic potential [2,3].

The results presented in this letter, exploiting the fact that the well depth is small (0.70 eV) in comparison with the c.m. energy, are obtained following three approximations:

(i) The momentum approximation for the calculation of the classical deflection function.

(ii) The stationary phase method for the calculation of the cross section.

(iii) The uniform approximation valid for all angles far from the rainbow. A transitional approximation for angles near the rainbow valid on the light side is used; the same approximation is used for all angles on the dark side of the rainbow.

Adiabatic potential energy curves $V(R)$ for the hydrogen ion–Cs atom system have been calculated [2–4] utilising pseudo-potential methods. The theoretical $Cs(6s)H^+$ potential curve can be accurately represented by an analytical form:

$$V(R) = \sum_{i=1}^{6} V_i \exp(-\alpha_i R). \qquad (1)$$

The values of V_i (278, −237, 73, −8.91, 0.213, −0.0186) are obtained very simply by solving an "i" degree system of linear equations when the α_i are given as initial parameters (1, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2, 0.1).

Using expression (1) we obtain a good fit to represent the theoretical values of the potential for a large range of internuclear distances (5–27 a_0).

One of the ideas presented in this letter is to utilize the fact that in the energy range useful in the experiment the ratio $V(R)/E$ (where E is the initial energy in the c.m. system) is small for the corresponding scattering angle range of observation. So we can use the momentum approximation for the calculation of the classical deflection function Θ [5].

The term Θ_1 of the deflection function proportional to $V(R)/E$ is, in the first order momentum approximation,

$$\Theta_1(b) = E^{-1} \sum_i V_i \, b \, \alpha_i \, K_0(b \, \alpha_i), \qquad (2)$$

when eq. (1) is used to represent the potential (K_n is the modified Hankel function and b is the impact parameter). We have compared Θ_1 with the second-order approximation [5] given by

$$\Theta_2(b) = -\frac{1}{4E^2} \int_b^\infty \frac{R\,dR}{b(R^2 - b^2)^{1/2}} \frac{d^2R^2V^2(R)}{dR^2}$$

and also with an exact evaluation of the deflection function obtained by a Gauss–Mehler integration [6]. We have observed that for the impact parameters of interest expression (2) for Θ is quite sufficient.

When we use the semi-classical scattering theory the phase shift δ_l and the deflection function are given by:

$$\Theta = 2\partial\delta_l/\partial l, \tag{3}$$

where $l \approx kb$ and where k is the de Broglie wavenumber. When eqs. (2) and (3) are used we obtain a simple analytical expression for the phase shifts [7]:

$$\delta_l = -l(2E)^{-1} \sum_i V_i K_1(l\alpha_i/k). \tag{4}$$

In order to show the validity of the "first-order momentum approximation" we have represented in fig. 1 the phase shifts δ_l for two energies versus the angular momentum "l"; we observe good agreement when $l \geqslant 330$ with exact calculations using integration of JWKB phase shifts ($E = 13.4$ eV) [1], that is to say when we are in the region of experimental observations. Effectively, $l > 330$ corresponds to $b > 7.7\ a_0$ at 13.4 eV or to $\theta < 3.5°$, θ being the scattering angle. Now we do not observe useful experimental data for $\theta > 3.5°$ [1,8].

For the calculation of the elastic cross section our computer programs are based on the impact parameter formalism and employ reduced units.

The notation is:

– R_M: equilibrium distance of the potential curve, $R_M = 9.2\,a_0$.

– β: reduced impact parameter, $\beta = b/R_M$.

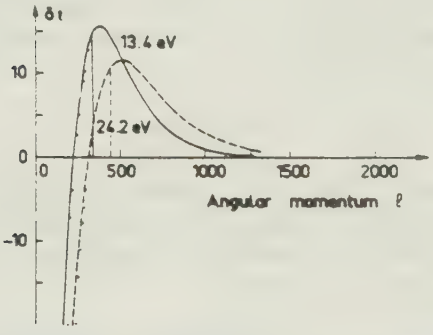


Fig. 1. Phase shifts for 13.4 (full line) and 24.2 eV (dashed line) calculated exactly in the JWKB approximation [1]. The points represent the results obtained with eq. (4) in the momentum approximation. The points are not represented in the figure when they coincide with the full or the dashed line (error less than 2%). The vertical full (dashed) lines delimit the "l" range values corresponding to the observed experimental scattering angles at 13.4 eV (24.2 eV).

– $\eta(\beta)$: reduced phase shift, $\delta(\beta)/kR_M$.

In the well-known equation

$$f(\theta) = (2ik)^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1)[\exp(2i\delta_l) - 1]\ P_l(\cos\theta), \tag{5}$$

the phase shifts are replaced by approximation (4). As shown in ref. [1] the elastic scattering is characterized by the appearance of a rainbow, and the sum (5) converges very slowly. To calculate the cross section in such a case the Legendre polynomials are replaced by an asymptotic expansion, and the sum is converted to a series of integrals each of which is evaluated by the stationary phase method. Now we follow the uniform approximation method proposed by Berry [9]. This approximation involves only the quantities needed to solve the equivalent purely classical problem, it avoids the defects of the crude semi-classical and Airy approximations and is valid for all angles far from the rainbow angle in the light region of the rainbow. This yields for the scattering amplitude the following approximate expressions.

Case (i):

$$f(\theta) = [\sigma_c(\theta)]^{1/2} \exp[i(\varphi - \pi/2)], \tag{6}$$

where

$$\varphi = [2\eta(\beta) - \beta\theta]\ kR_M \tag{7}$$

and

$$\sigma_c(\theta) = \beta/|\Theta'(\beta)|\sin\theta. \tag{8}$$

$\sigma_c(\theta)$ is the classical differential cross section for the positive branch of the deflection function, in units of R_M^2. $f(\theta)$ is the part of the scattering amplitude arising from the positive values of the classical deflection function and β is then the impact parameter which satisfies $+\theta = \Theta(\beta)$.

The evaluation of $\Theta'(\beta)$ in eq. (8) is done analytically using the formula:

$$\Theta'(b) = \Theta_1/b - \sum_i V_i b\alpha_i^2 K_1(b\alpha_i)/E. \tag{9}$$

Eq. (9) is deduced from eq. (2) using the recurrent formula between the Hankel functions [7].

Case (ii):

$$f_r(\theta) = [P\ \mathrm{Ai}(-z) + iQ\ \mathrm{Ai}'(-z)]\exp[i(\varphi_r + \tfrac{5}{4}\pi), \tag{10}$$

where Ai and Ai′ are the Airy function and its first

derivative; and P, Q, φ_r and z are given in ref. [10]. $f_r(\theta)$ is the part of the scattering amplitude arising from the negative values of the classical deflection function. When $|\theta - \theta_r| \leqslant 1/kR_M$ where θ_r is the rainbow angle, we use a transitional approximation [10,11] taking into account the corrections reported by Connor and Jakubetz [11].

Case (iii): The shadow region at angles larger than the rainbow angle is also included in the calculation using the transitional approximation.

The formula for $f(\theta)$ is good for all scattering angles except those small enough to render the condition on the Legendre polynomial approximation $l\theta \gtrsim 1$ invalid. In our case the experimental data are good for $\theta > 20'$, the value $\theta_0 = 20'$ corresponds to $l = 430$ when $E =$ 24.2 eV [8] so $l\theta_0 > 2$ and the above condition is always satisfied.

The differential cross section is found, as usual, from

$$\sigma(\theta) = |f(\theta)|^2 + |f_r(\theta)|^2 + 2[\sigma_c(\theta)]^{1/2}[Q\cos(\varphi - \varphi_r - \tfrac{1}{4}\pi)\mathrm{Ai}'(-z) - P\sin(\varphi - \varphi_r - \tfrac{1}{4}\pi)\mathrm{Ai}(-z)]. \quad (11)$$

In fig. 2 we present typical results of computations of the uniform and transitional approximations to the differential cross section (dashed line) and a comparison cross section calculated by evaluation of the partial wave sum (solid line) [1]; the experimental results are also presented in fig. 2. The cross-section calculations presented in ref. [1] were performed using a Morse potential fitting the experimental values [3], and in fig. 2 the dashed line corresponds to the uniform and transitional approximations associated with the Morse potential. The agreement between the different calculations and the experimental data is good.

In fig. 3 we present the comparison between experimental results [1] and the calculation using eqs. (1), (4) and (11). For different energies we have presented the reduced cross section $\rho = \theta \sin\theta\ \sigma(\theta)$ versus the reduced deflection angle $\tau = E\theta$. The agreement with experimental data is quite sufficient; no correction corresponding to the experimental resolution has been made.

In conclusion, using the three approximations (momentum approximation, stationary phase method, and uniform or transitional approximation, according to the scattering angle values) we obtain good results.

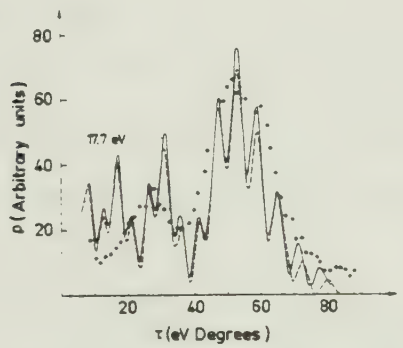


Fig. 2. Comparison between reduced elastic cross section versus reduced deflection angle calculated exactly [1] (solid line) and calculated using approximations presented here (dashed line). The two curves are obtained starting with the same Morse potential. The points represent the experimental results.

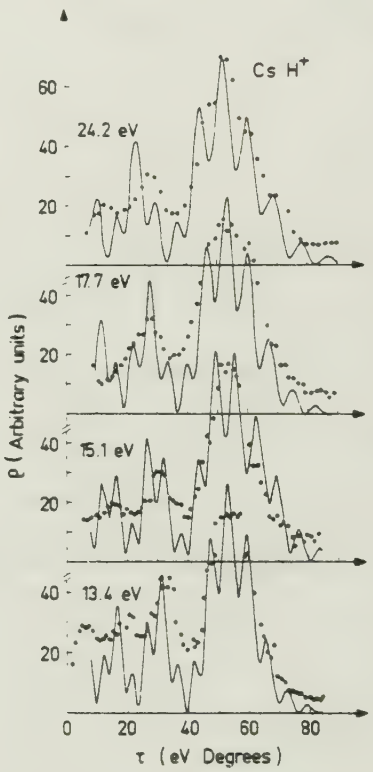


Fig. 3. Reduced elastic cross sections versus reduced deflection angle for different energies calculated by the stationary phase method using the first-order momentum approximation for the deflection function Θ and approximations for $f(\theta)$. The points are the experimental data.

The computer time needed in performing a cross-section calculation is a factor 10 less than that needed for a full calculation without approximation [1]. The utilization of these approximations will be also useful in studying inelastic cross sections with the semi-classical method (following letter).

The authors wish to thank Drs. C. Manus and G. Watel for the opportunity to do research at Service de Physique Atomique of Saclay. They would like to thank Dr. G. Spiess and Dr. T. Ebdings for helpful discussions.

References

[1] H. Scheidt, G. Spiess, A. Valance and P. Pradel, J. Phys. B11 (1978) 2665.
[2] A. Valance and G. Spiess, J. Chem. Phys. 63 (1975) 1487.
[3] A. Valance, Chem. Phys. Letters 56 (1978) 289.
[4] V. Sidis and C. Kubach, J. Phys. B11 (1975) 1487.
[5] C. Lehmann and G. Heibfried, Z. Physik 172 (1963) 465.
[6] F.J. Smith, Physica 30 (1964) 497.
[7] M. Abramowitz and I.A. Stegun, eds. Handbook of mathematical functions (Dover, New York, 1965).
[8] M. El Maddarsi, Thesis, Orsay University (1978).
[9] M.V. Berry, Proc. Phys. Soc. (London) 89 (1966) 479.
[10] J.M. Mullen and B.S. Thomas, J. Chem. Phys. 58 (1973) 5216.
[11] J.N.L. Connor and W. Jakubetz, Mol. Phys. 35 (1978) 949.

II - Section efficace différentielle d'échange de charge

La réaction d'échange de charge résonnante, par exemple $H^+ + H \rightarrow H + H^+$, est un processus bien connu. Son interprétation théorique peut se réaliser à l'aide d'une théorie de diffusion élastique généralisée à plusieurs voies. Ainsi pour une description complète de ce processus il suffit de déterminer les potentiels d'interaction correspondante aux états propres électroniques (gerade et ungerade) de la molécule H_2^+. Pour le cas d'une réaction d'échange de charge quasi-résonnante :

$$H^+ + Cs \rightarrow H(2s) + Cs^+ - 0{,}49 \text{ eV} \qquad (1)$$

que nous voulons étudier, la situation est entièrement différente. Ce processus est régi par les deux potentiels correspondant aux deux états moléculaires et par l'interaction entre ces deux états. Le terme d'interaction n'intervient pas dans le cas résonnant. Ainsi l'étude des réactions quasi-résonnantes est plus compliquée et nécessite davantage d'informations concernant le système moléculaire.

L'étude expérimentale de la section efficace différentielle de la réaction quasi-résonnante (1) est donnée par PRADEL et al. dans la référence / 3 /. L'interprétation théorique / 3 / effectuée à l'aide d'un calcul quantique (Close-Coupling) a montré un désaccord avec l'expérience pour des $E\theta > 100$ eV.deg., en coordonnées réduites. Ce désaccord con-

sistait dans la présence de fortes oscillations sur la courbe théorique pour des grands Eθ.

Nous avons effectué un calcul semi-classique de la section différentielle d'échange de charge (équation (1)) en utilisant les courbes de potentiels adiabatiques de la référence / 4 /. Ces potentiels présentent un couplage radial très fort à R = 18 a_o. Nous avons utilisé dans cette région de fort couplage des potentiels présentant un point de croisement à R ≃ 23 a_o.

Le résumé de cette étude est donné dans la lettre / 5 / présentée à la fin de l'Appendice. Nous avons repris ce calcul en utilisant une méthode J.W.K.B. généralisée à plusieurs voies et en tenant compte du fait que des courbes diabatiques du système H Cs / 3 / ne présentent aucun croisement dans cette région. Le terme d'interaction H12 est représenté dans ce calcul par une gaussienne centrée à R : 18 a_o avec une amplitude de 0,004 u.a.

Les résultats sont présentés dans les figures 1 et 2 pour des énergies de E = 24,2 et 45 eV. Ces résultats montrent un bon accord avec l'expérience. Les décalages des pics expérimentaux et théoriques de la figure 1 est observé aussi par les auteurs de la référence / 3 / et s'explique par le fait qu'expérimentalement on n'a pas tenu compte des potentiels de contact lors de la détermination de l'énergie du faisceau incident / 3 /.

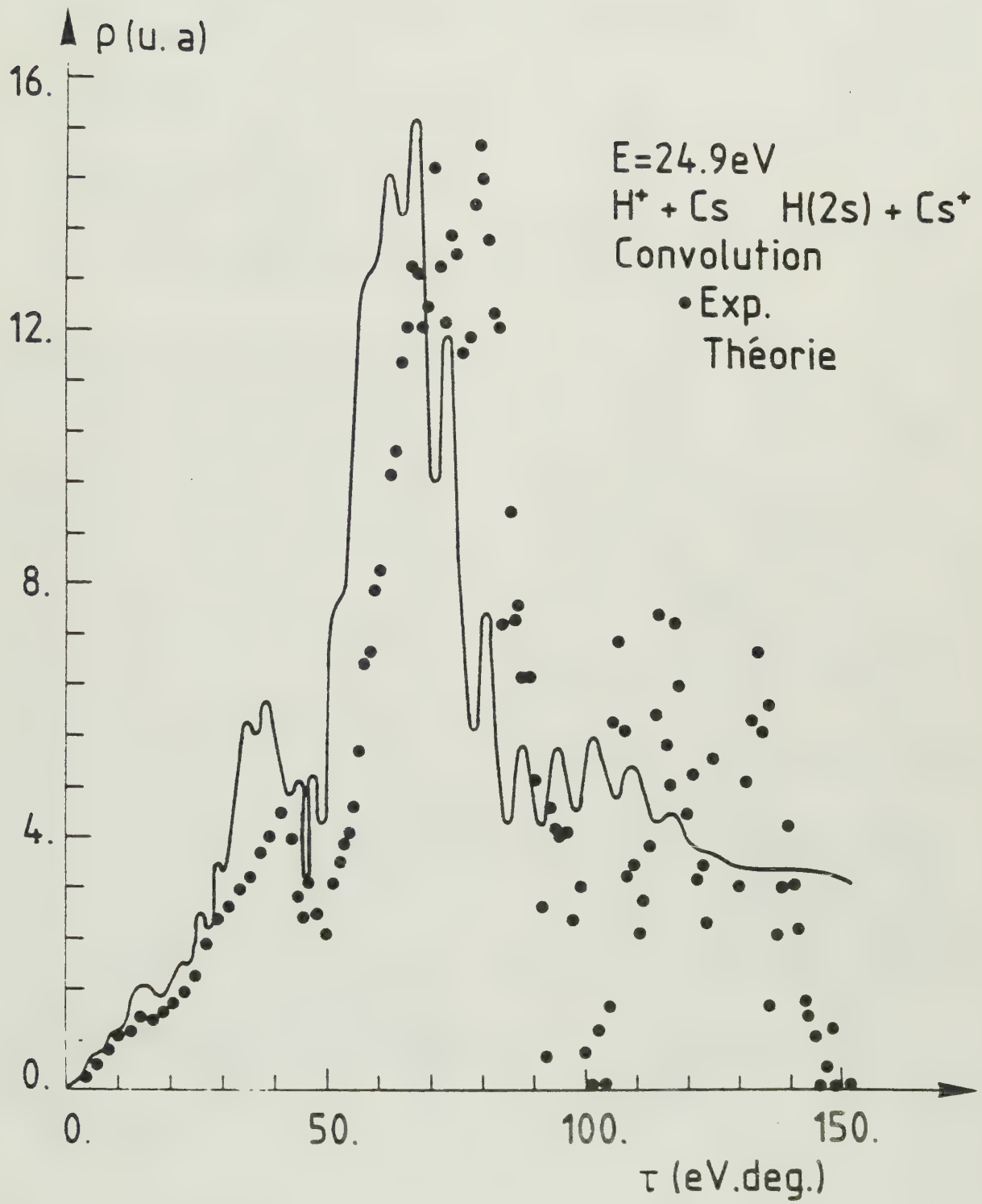

ρ (u. a)
16.
12.
8.
4.
0.
0.
50.
100.
150.
τ (eV.deg.)
E=24.9eV
H⁺ + Cs H(2s) + Cs⁺
Convolution
• Exp.
Théorie

Fig:1

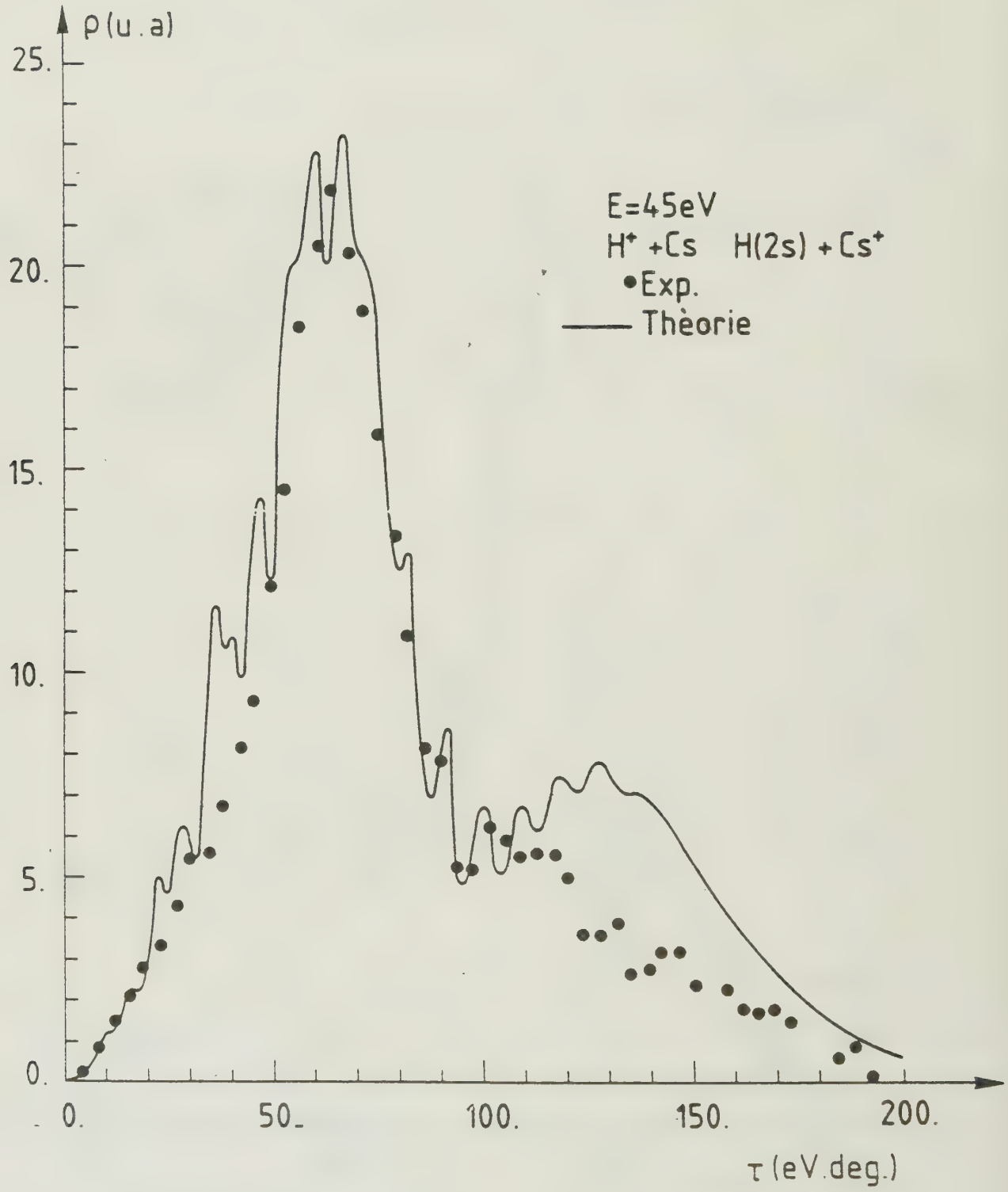

ρ(u.a)
25.
20.
15.
10.
5.
0.
0.
50.
100.
150.
200.
τ (eV.deg.)
E=45eV
H⁺ +Cs H(2s) + Cs⁺
•Exp.
—— Théorie

Fig: 2

APPLICATION OF SEMICLASSICAL THEORY OF INELASTIC SCATTERING TO $H^+ + Cs \rightarrow H(2s) + Cs^+$

A. VALANCE and M. EL MADDARSI
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Service de Physique Atomique, 91190 Gif-sur-Yvette, France

Received 23 September 1978; in final form 27 February 1979

Relative differential cross sections for charge exchange scattering have been calculated for $H^+ + Cs$, hydrogen ion projectile–alkali atom target, via $H(2s) + Cs^+$ collisions at 25 eV, and for scattering angles 0.1–4°.

The experimental results obtained in our laboratory by Pradel et al. [1] may be compared to semi-classical calculations, based upon potential energy curves [2]. The charge-exchange probabilities are calculated by solving the time-dependent Schrödinger equation in a three-states approximation [3]. In order to exploit the available experimental results to obtain a useful understanding of the interatomic interactions responsible for the scattering, we make use of a method of analysis based on semi-classical ideas.

The differential scattering patterns represent interference patterns and can be related semi-classically to the existence of two or more trajectories resulting in scattering at the same observed angle and at the same final velocity [4]. For the analysis presented in this paper it is necessary to define a classical trajectory. Such a path is obtained by assuming a set of hybrid potentials $V_1(R)$ and $V_2(R)$ (fig. 1), which cross at the midway point of the radial coupling ($R_x \approx 23\ a_0$ [3,4]) and smoothly join the relevant adiabatic potentials [5]. The coupling term between the two adiabatic potential curves is small compared to the separation between the two adiabatic potential curves except in a region where the coupling term is maximum ($R \approx 18\ a_0$ [3]). Thus, far away from the transition region the particles can be thought of as travelling on an essentially classical trajectory controlled by one of the individual adiabatic potentials. There are two inelastic trajectories available:

(i) T_I following V_2 only to the first (inward) passage past R_x and switching to V_1 for the rest of the encounter.

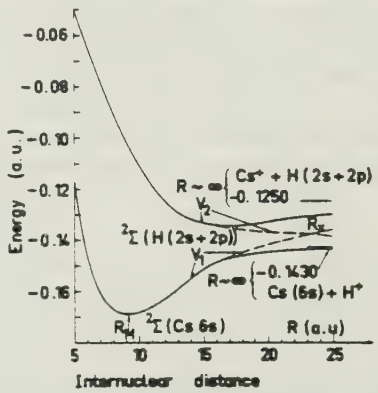


Fig. 1. Adiabatic potential energy curves (solid line) and hybrid potential energy curves V_1 and V_2 (dashed line).

(ii) T_{II} following V_2 all the way in to the turning point and out again to R_x where it switches to V_1 for the rest of the outward passage.

In our case the energy E is such that the turning points fall outside the crossing region and a semiclassical treatment of the collision parameters is feasible

To discuss the scattering pattern, we need to know the deflection function $\Theta_J(b,E)$ (J = I,II) for each of the trajectories T_I and T_{II}, and the corresponding phase shifts $\eta_J(b,E)$. Θ_J can be expressed as a linear combination of the ordinary deflection functions $\Theta_i(b,E)$ (i = 1,2)

$$\Theta_i(b,E) = \pi - 2b \int_{R_b}^{\infty} I_i(b,R)\, dR \qquad (1)$$

$$I_i(b,R) = \left[1 - \frac{V_i(R) - V_i(\infty)}{E - V_i(\infty)} - \frac{b^2}{R^2}\right]^{-1/2} R^{-2} \qquad (2)$$

(R_b is the turning point and b is the impact parameter) and the special deflection functions Θ_i^* reflecting the contributions outside R_x:

$$\Theta_i^*(b,E) = \pi - 2b \int_{R_x}^{\infty} I_i(b,R)\,\mathrm{d}R. \qquad (3)$$

The $\Theta_f(\beta,E)$ are then:

$$\Theta_I(\beta,E) = \Theta_1(\beta,E) - \tfrac{1}{2}[\Theta_1^*(\beta,E) - \Theta_2^*(\beta,E)], \qquad (4)$$

$$\Theta_{II}(\beta,E) = \Theta_2(\beta,E) - \tfrac{1}{2}[\Theta_2^*(\beta,E) - \Theta_1^*(\beta,E)], \qquad (5)$$

where β is the reduced impact paramter ($\beta = b/R_M$). $R_M = 9.2\,a_0$ is the internuclear distance of the equilibrium value of the $^2\Sigma$ (Cs(6s)) curve [2].

The functions $\Theta_f(\beta,E)$ and $\eta_f(\beta,E)$ can be expanded in powers of $[E - V_i(\infty)]^{-1}$ by an established procedure [6] and calculated using the first-order momentum approximation [7]; they are shown in fig. 2 (upper part).

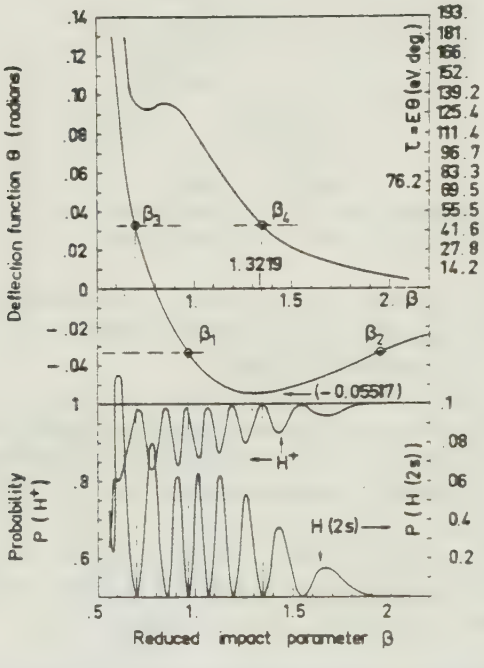


Fig. 2. Upper part: Deflection functions versus reduced impact parameter. Lower part: Probabilities to find H^+ and H(2s) versus impact parameters calculated using the perturbed stationary-states method [2].

The deflection function Θ_I passes through a minimum corresponding to a rainbow value ($\Theta_r = -0.05517$ radian and $\beta = 1.322$). The deflection Θ_{II} is always positive, corresponding to a repulsive potential; we observe a small oscillation for low impact parameters (β between 0.4 and 0.7). To check the above calculation of Θ_{II} we have computed Θ_{II} exactly by a Gauss–Mehler integration method [8] and obtained the same result. We can understand this oscillation of Θ_{II} in observing the $^2\Sigma$(H(2s + 2p)) potential curve which presents a pseudo-crossing region with the $^2\Sigma$(H(2s−2p)) curve [3] involving in a linear variation between $R \approx 7\,a_0$ and $R \approx 9a_0$ for the $^2\Sigma$(H(2s + 2p)) curve. So during this internuclear range the encounter sees a constant force whereas in the usual case it sees an increasing force. Then for β between 0.4 and 0.7 the collision experiences with a favorable weight this linear part of the potential curve, giving an increasing number of trajectories in the corresponding angle region ($\Theta_{II} \approx$ 0.095 radian).

It is immediately obvious from fig. 2 that the differential cross sections should display a rather complicated interference pattern due to the fact that many reduced impact parameters (β_i; i = 1,4) lead to the same scattering angle θ (4 impact parameters for $\theta \leqslant \theta_r$ and 2 for $\theta > \theta_r$, where $\theta_r = |\Theta_r|$).

In the classical approximation, the inelastic cross section $\sigma(\theta,E)$ can be written as

$$\sigma(\theta,E) = \left|\sum_i P_i(\beta_i) f_i(\theta,\beta_i)\right|^2 = \left|\sum_i F_i(\theta,\beta_i,P_i(\beta_i))\right|^2, \qquad (6)$$

in which appears the product of a transition probability $P_i(\beta_i)$ with an ordinary classical scattering amplitude $f_i(\theta,\beta_i)$ (this product is represented by F_i). As in refs. [7,9] the scattering amplitudes are given by following approximate expressions.

Case (i):

$$f_r(\theta) = [P\mathrm{Ai}(-z) + \mathrm{i}Q\mathrm{Ai}'(-z)]\,\exp[\mathrm{i}(\varphi_r + \tfrac{5}{4}\pi)] \qquad (7)$$

for the contribution arising from negative values of the classical deflection function Θ_I. β_1 and β_2 are the impact parameters which solve $-\theta = \Theta_I(\beta)$ and $f_r(\theta)$ contains $f_1(\theta,\beta_1)$ and $f_2(\theta,\beta_2)$ corresponding to β_1 and β_2. The notation used in eq. (7) is explained in refs. [7,9].

Case (ii):

$$f_{i=3,4}(\theta) = [\sigma_{c,i}(\theta)]^{1/2} \exp[i(\varphi_i - \tfrac{1}{2}\pi + \gamma_i)] \qquad (8)$$

for the contribution arising from positive values of $\Theta_I(\beta)$ and $\Theta_{II}(\beta)$, and $\beta_{i=3,4}$ are then the reduced impact parameter which solve $+\theta = \Theta_J(\beta)$ ($i = 3$ with $J =$ I; and $i = 4$ with $J =$ II, fig. 2).

According to Thorson and Boorstein [10] the phase constants are $\gamma_1 = 0, \gamma_2 = \frac{1}{2}\pi$. Finally $\tau(\theta,E)$ expressed in units of R_M^2 is

$$\sigma(\theta,E) = |F_\tau(\theta,\beta_1,\beta_2,P_1(\beta_1),P_2(\beta_2))|^2$$

$$+ |F_3(\theta,\beta_3,P_3(\beta_3))| + |F_4(\theta,\beta_4,P_4(\beta_4))|^2$$

$$+ 2\mathrm{Re}[\bar{F}_\tau(F_3 + F_4)], \qquad (9)$$

where Re indicates the real part of a complex number, F_τ contains $f_1(\theta), f_2(\theta)$ (via $f_\tau(\theta)$), $P_1(\beta_1)$ and $P_2(\beta_2)$, and $\bar{F}_\tau$ is the complex conjugate of F_τ.

The transition probabilities have been calculated by a perturbed stationary-state formulation; three coupled equations (ignoring the π state) are solved and then we obtain the transition probabilities [3] as functions of the impact parameters. The probabilities are displayed versus β in fig. 2.

Thus $P_i(\beta_i)$ in eq. (6) can be approximated by:

$$P_i^2(\beta_i) \approx P_{H(2s)}(\beta_i)[1 - P_{H(2s)}(\beta_i)]$$

(with $i = 1,\ldots 4$) where $P_{H(2s)}$ is the probability of obtaining a H(2s) atom when the initial conditions correspond to a proton colliding with a Cs atom in the 6s state.

The results of the calculation and the experimental results are shown in fig. 3 using the reduced cross section $\rho = \theta \sin\theta\ \sigma(\theta,E)$ and the reduced scattering angle $\tau = E\theta$. We notice a satisfactory agreement between experimental data and the calculated values reported here without any correction for the apparatus resolution.

For 24.9 eV the experimental results show a peak at 40 eV deg, a minimum at 50 eV deg, a large maximum between 70 and 80 eV deg, a deep minimum at 100 eV deg and a spread maximum near 110–130 eV deg. All these structures can be understood from the semiclassical point of view. The main peak is relative to a rainbow oscillation corresponding to a maximum value at 76 eV deg. The minimum value at 50 eV deg is due to the fact that the probabilities $P(\beta_1)$, $P(\beta_2)$, $P(\beta_3)$ and $P(\beta_4)$ corresponding to 50 eV deg or to

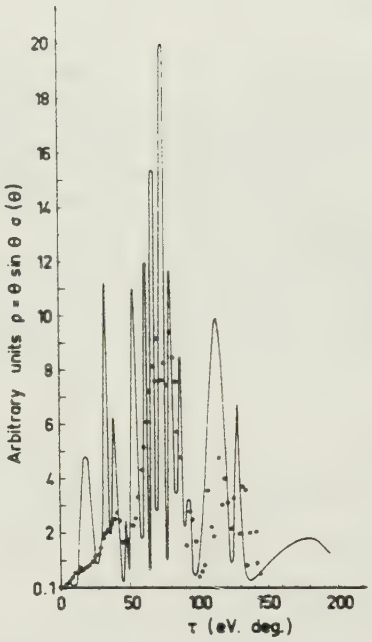


Fig. 3. Comparison between experimental data (points) and calculated (solid line) reduced cross sections of charge exchange via H(2s) at 25 eV versus reduced scattering angle.

$\Theta = \pm 0.034$ radian are simultaneously zero (in fig. 2 the vertical straight lines between the upper and lower part show clearly the phenomenon). Finally the separated series of maxima between 115 and 130 eV deg is correlated with the oscillatory part of Θ_{II} near 130 eV deg, where an increasing number of trajectories corresponding to the same deflection angle θ appears.

In conclusion the position of the experimentally observed rainbow maximum in the inelastic cross section is clearly at a larger angle than the rainbow maximum in the elastic cross section [7]. This has led us to the conclusion that along an inelastic trajectory a larger attractive well is experienced than along the path that leads to elastic scattering. Using this observation the hybrid potentials of fig. 1 were constructed; the good agreement obtained between these curves and the experimental data tends to indicate that the introduction of hybrid potentials is not arbitrary.

The authors wish to thank Drs. C. Manus, G. Watel and G. Spiess for their encouragement to carry out research on this subject.

References

[1] P. Pradel, G. Spiess, V. Sidis and C. Kubach, J. Phys. B, to be published.
[2] A. Valance, Chem. Phys. Letters 56 (1978) 289.
[3] A. Valance and G. Spiess, J. Chem. Phys. 63 (1975) 1487.
[4] R.E. Olson and F.T. Smith, Phys. Rev. A3 (1971) 1607.
[5] R.W. Wijnaendt van Resandt, R.L. Champion and J. Los, Chem. Phys. 20 (1977) 107;
R.W. Wijnaendt van Resandt, C. de Vreugd, R.L. Champion and J. Los, Chem. Phys. 26 (1977) 223; 29 (1978) 151;
R.L. Champion, Electronic and Atomic Collisions, Invited papers and Progress Reports, ed. G. Watel (Service de Physique Atomique, Commissariat à l'Energie Atomique, Paris, 1978) p. 459.
[6] K.W. Ford and J.A. Wheeler, Ann. Phys. 7 (1959) 259.
[7] M. El Maddarsi and A. Valance, Chem. Phys. Letters 63 (1979) 243.
[8] F.J. Smith, Physica 30 (1964) 497.
[9] J.M. Mullen and B.S. Thomas, J. Chem. Phys. 58 (1973) 5216;
J.N.L. Connor and W. Jakubetz, Mol. Phys. 35 (1978) 949.
[10] W.R. Thorson and S.A. Boorstein, in: Fourth International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions, Abstracts of Papers (Science Bookcrafters, Hastings-on-Hudson) p. 218.

REFERENCES

/ 1 / M. EL MADDARSI
Thèse de 3ème Cycle, Orsay (1978).

/ 2 / H. SCHEIDT, G. SPIESS, A. VALANCE et P. PRADEL
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys., 11, 2665 (1978).

/ 3 / P. PRADEL, G. SPIESS, V. SIDIS et G. KUBACH
J. Phys. B : Atom. Molec. Phys., 12, 1485 (1979).

/ 4 / A. VALANCE et G. SPIESS
J. Chem. Phys., 4, 1487 (1975).

/ 5 / A. VALANCE et M. EL MADDARSI
Chem. Phys. Lett., 63, 297 (1979).

APPENDICE 2

TEST DU PROGRAMME DE CALCUL DE LA MATRICE DE DIFFUSION

La matrice de diffusion est calculée dans notre travail par une méthode JWKB généralisée à plusieurs voies /1/. Nous avons mis au point un programme de calcul (fortran) pour la résolution des équations couplées JWKB et la détermination des éléments de la matrice de diffusion à deux états. Afin d'éliminer les erreurs systématiques de calcul et de s'assurer de la bonne marche du programme nous avons comparé nos résultats avec les résultats exacts de la méthode Log-dérivative ainsi qu'avec des résultats JWKB tous . deux calculés dans le cas de l'exemple donné dans la référence /1/.

L'exemple étudié est la diffusion inélastique du système He^+-Ne abordé par Olson et Smith /2/ en considérant un système à deux états qui se croisent. Nous avons utilisé les expressions analytiques des potentiels d'interaction données dans /2/ pour le calcul de la matrice de diffusion. Dans le tableau suivant nous présentons les éléments de la matrice S pour certaines valeurs de 1. Trois valeurs numériques sont données pour chacun des éléments et correspondent respectivement au calcul quantique, au calcul JWKB dans la référence /6/ et à notre calcul JWKB.

ℓ	0	20	40	200	290	310	360
S 11	1.	0.994	0.965	0.989	1.	0.893	1.
	1.	0.994	0.965	0.989	1.	0.894	1.
	1.	0.994	0.965	0.989	1.	0.894	1.
arg(S 11)	0.847	4.513	3.27	1.615	0.294	5.128	1.439
	0.847	4.513	3.269	1.614	0.29	5.128	1.439
	0.847	4.511	3.27	1.615	0.296	5.127	1.437
S 12	0.017	0.105	0.262	0.147	0.00414	0.45	0.00485
	0.017	0.106	0.262	0.148	0.00797	0.448	0.0107
	0.017	0.106	0.262	0.148	0.0073	0.448	0.0105
arg(S 12)	5.667	2.65	0.217	5.427	4.805	1.369	5.188
	5.668	2.65	0.216	5.428	4.805	1.369	5.188
	5.665	2.65	0.214	5.426	4.804	1.367	5.187

REFERENCES

/1/ B.R. JOHNSON, Chem. Phys. 2, 381 (1973).

/2/ R.E. OLSON et F.T. SMITH, Phys. Rev. A3, 1607 (1971).

DIFFERENTIAL ELECTRON ATTACHMENT AND ELASTIC SCATTERING OF ATOMIC HYDROGEN COLLIDING WITH A CESIUM VAPOR TARGET

P. PRADEL, M. EL MADDARSI and A. VALANCE
Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, Service de Physique Atomique, 91190 Gif-sur-Yvette, France

Received 14 January 1980

Simultaneous measurements of the differential electron attachment cross section and the differential elastic scattering cross section have been measured for the H(1s) atom colliding with a cesium vapor target. The existence of the rainbow structure for the inelastic channel and the apparent vanishing of this structure for the elastic channel is discussed.

We report measurements of relative differential cross sections for both the elastic process of H(1s) projectiles on a cesium vapor target, and the inelastic process which produces negative hydrogen ions H^-:

$$H(1s) + Cs \rightarrow H^- + Cs^+. \qquad (1)$$

This kind of collision is usually studied for alkali–halogen systems [1] and only for the inelastic channel via negative halogen ion formation.

This work presents electronically non-adiabatic collisions for the alkali–hydride system via both elastic and inelastic channels. In our experiment we simultaneously obtain relative differential cross sections for the elastic scattering of H(1s) on Cs and for the inelastic process (1). In this manner we are able to compare the elastic and inelastic differential cross section structures under identical experimental conditions of apparatus and resolution. Having the same resolution in detecting the products of the inelastic and elastic reactions is of crucial importance, because that convinces us that the non-observation of rainbow structure in the elastic channel as compared with the observed rainbow structure in the inelastic channel is not due to experimental effects.

These measurements have been performed over the large energy range, 30–528 eV, but we only present in this letter two energies 70.2 eV and 80.4 eV which are the most representative. The angular ranges analysed were 0–9° (inelastic case) and 40′ – 7° (elastic case). The H(1s) beam detection for energies below approximately 100 eV was made possible because of the cesium detector contamination which reduces the work function of the sensitive surface.

A part of the experimental apparatus used in this study has been described in detail elsewhere [2] and is shown in fig. 1. A 500 eV ion beam is formed in a Colutron source, focused by a cylindrical lens, and velocity analysed by a Wien filter. The H^+ beam is then decelerated by a Menzinger retardation system from 500 eV to the desired energy, before passing through a cesium neutralization vapor cell. Neutralization occurs from the quasi-resonant reaction

$$H^+ + Cs \rightarrow H(2s \text{ or } 2p) + Cs^+ + \Delta E, \qquad (2)$$

where $\Delta E = -0.49$ eV. The small energy defect results in a large cross section for this collision at low energy and provides a means of obtaining intense H(2s) and H(1s) beams [3]. Charged particles emerging with neutral particles from the cesium neutralization cell are removed from the beam by a transverse electric field. This field is sufficiently strong to induce Stark mixing between the metastable 2s state and the radiative 2p state of hydrogen: the out-going beam then consists only of H(1s). This neutral beam is then incident on a cesium target cell whose exit aperture permits an angular analysis with θ_L varying from −5–15° with respect to the primary beam axis. H^- ions resulting from reaction (1), H^+ ions resulting from

$$H(1s) + Cs \rightarrow H^+ + Cs + e^- \qquad (3)$$

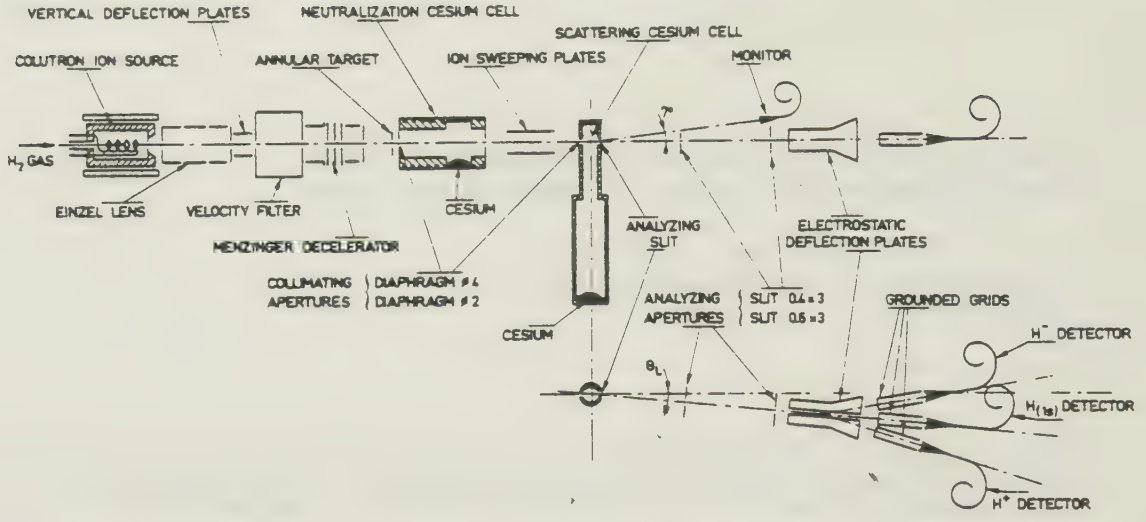


Fig. 1. The experimental arrangement. For clarity we have drawn a top view of the moving part of the assembly at the bottom of the illustration. The monitor is located behind a 2 mm diaphragm in a vertical plane at 7° to the beam axis. The annular target is located before the collimating apertures.

and ground-state hydrogen atoms are scattered from the cesium target. The three kinds of particles scattered in a direction θ_L defined by two rectangular slits of dimensions 0.4×3 mm^2 and 0.6×3 mm^2 with a separation of 100 mm have identical trajectories until they enter an analysing field. In order to separate the ion and the neutral beams an appropriate transverse electric field applied between two cylindrical plates is employed. A fixed detector in a vertical plane acts as a monitor of the H(1s) beam intensity and of the cesium oven atomic density. We have utilised three detectors for the three scattered beams: H^-, H(1s) and H^+. These detectors are rotated by a stepmotor. The smallest step of the analysing assembly utilized in this experiment was 5 arc min. In this letter we shall not discuss the H^+ ions created from reaction (3) because its cross section in this energy range is very small. For $\theta_L = 0°$ a typical counting rate was 8 counts s^{-1} on the H^- channel with an H^+ primary beam intensity of 4×10^{-12} A of 70.2 eV energy. The cesium target pressures were 3×10^{-4} Torr inside the neutralization cell and 6×10^{-4} Torr for the scattering cesium cell. Concerning the neutral channel a typical counting rate was 2 counts s^{-1} in the $\theta_L = 2°$ region under the same experimental conditions. The integrating time is typically 300 s per step leading to an overall experiment time of 24 h.

The finite experimental angular resolution $\Delta\theta_T$ (fwhm) of the apparatus results from three independent effects: (1) the finite size of the collimating and analysing apertures, (2) the energy spread of the primary beam and (3) the thermal motion of the target atoms. The resulting total angular resolution $\Delta\theta_T$ has been estimated to be 20′ for angles greater than 1°. For angles smaller than 1° the $\Delta\theta_T$ value is of the order of 45′. No attempt has been made to take into account this effect on the experimental results.

In fig. 2 we have plotted adiabatic and diabatic curves to interpret the results. The $X\,^1\Sigma^+$ adiabatic ground state and the $A\,^1\Sigma^+$ excited state are obtained accurately for $R \leqslant 9a_0$ using spectroscopic data [4]; the $X\,^1\Sigma^+$ curve is extended for $R > 9a_0$ using a Morse function. The ionic diabatic potential H_i is chosen to have Rittner's form [5]. An estimate of the internuclear crossing distance of the ionic H_i and the covalent H_c diabatic curves leads to a value of $R_c \approx 9.74a_0$, $H_c(R_c)$ being approximated by asymptotic value with good accuracy [$H_c(\infty) = 0$].

Using well-known expressions,

$$\Delta V(R_c) = 2V^+(1-S)^{-1} = 2H_{ic}(R_c)(1-S^2)^{-1}, \quad (4)$$

resulting from the two-state Landau–Zener approximation [6], we calculate the pseudo-crossing parameter to be $2H_{ic}(R_c) = 0.47$ eV. The term V^+ in eq. (4)

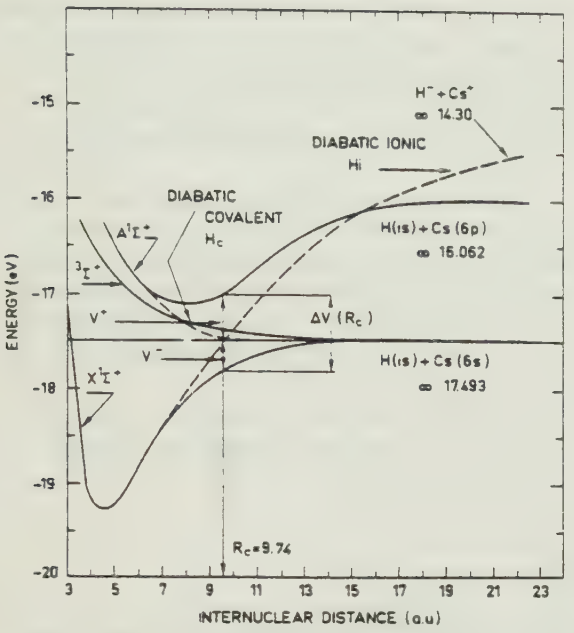


Fig. 2. Schematic adiabatic and diabatic potential curves obtained using refs. [4,5]. The triplet $^3\Sigma^+$ state is roughly drawn. V^+ and V^- are strongly dilated for convenience.

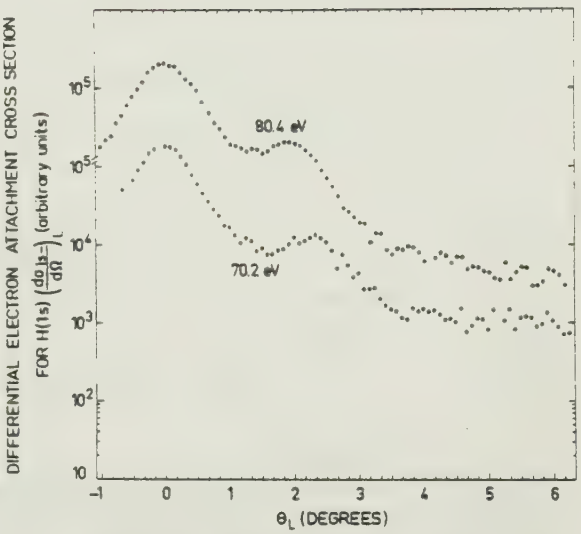


Fig. 3. Experimental differential electron attachment cross sections for H(1s) colliding with a cesium vapor target versus the laboratory scattering angle θ_L at two incident energies. The zero scattering angle is determined from the symmetry of the positive and negative parts of the curves. Data are normalised against the monitor intensity for a given curve.

is defined in fig. 2, and S is the overlap between the ionic and the covalent wavefunctions. For comparison the calculated adiabatic energy splitting $\Delta V(R_c)$ at the diabatic crossing point $R = R_c$ are: 0.57 eV (present work), 0.80 eV [6], 0.602 eV [7], 0.75 eV [8] and 0.789 eV [9]. Our value is in agreement with both experimentally observed rainbow structure for the inelastic process and the unobserved rainbow structure for the elastic process, using the two-state Landau–Zener approximation.

Coming on the covalent curve and going on the ionic one for the inelastic process, the particles follow either the covalent or the ionic potential curves inside the crossing distance R_c. The former process has a calculated repulsive deflection function (in the $b < R_c$ region of interest, b being the impact parameter) and the latter has a calculated deflection function which yields a reduced rainbow angle τ_R = 165 eV/deg. Both types of scattering have the probability $P(1-P)$ since the crossing point is passed twice, once inbound and once outbound, with a transition occurring on one passage and no transition on the other. The corresponding experimental results are shown in fig. 3; for two energies the rainbow structure is in agreement with the value calculated by standard methods. We observe that the repulsive covalent channel does not hide the ion channel rainbow.

For the elastic process the situation is different, since the adiabatic triplet state $^3\Sigma^+$ must be considered. We write the intensity of elastically scattered particles as follows:

$$I(\theta) \propto |(\tfrac{3}{4})^{1/2} f_1(\theta) + (\tfrac{1}{4})^{1/2} [(1-P) f_2(\theta) + P f_3(\theta)]|^2, \quad (5)$$

where $f_{1,2,3}$ represent the diffusion amplitudes corresponding to the triplet $^3\Sigma^+$, the $X\,^1\Sigma^+$, and the covalent diabatic H_c channels; $\frac{3}{4}$ and $\frac{1}{4}$ are the statistical weights. In the complete elastic collision the crossing point is passed twice, once for the incoming and once for the outgoing trajectory, involving either no transition at all or two transitions with $(1-P)^2$ and P^2 for the probabilities, respectively.

Expression (5) can be reduced using the following approximations: (i) We omit the crossed terms. (ii) The diffusion amplitudes f_1 and f_3 corresponding to repulsive potentials are comparable, so we neglect the small term $P^2|f_3|^2$ compared with $3|f_1|^2$.

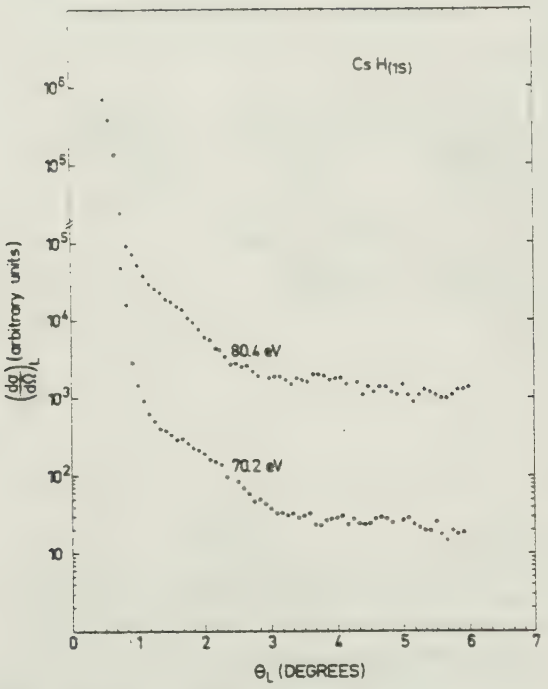


Fig. 4. The H(1s) + Cs experimental elastic differential cross sections $(d\sigma/d\Omega)_L$ plotted against the laboratory scattering angle θ_L at two incident energies. The zero scattering angle is determined from the symmetry of the positive and negative parts on the curves. Data are normalised against the monitor intensity for a given curve.

The intensity then reduces to:

$$I(\theta) \propto |f_1|^2 + \tfrac{1}{3}(1-P)^2 |f_2|^2. \quad (6)$$

The problem is now reduced to a rainbow corresponding to $|f_2|^2$ perturbed by a repulsive channel. The rainbow structure contribution is usually larger than the repulsive contribution and hence the rainbow is observed, as we have seen for the inelastic channel. But in the present case the factor $\frac{1}{3}(1-P)^2$ in (6) varies from 5×10^{-2} to 0.1 for P varying from 0.7 to 0.5 and strongly reduces the rainbow contribution (fig. 4).

In conclusion, we have presented our experimental results on the interaction of atomic hydrogen with a cesium vapor target. Differential electron attachment and elastic scattering were studied. Semi-classical approximations can explain the apparent non observation of rainbow structure on the elastic channel.

The authors would like to thank Drs. C. Manus, G. Watel and G. Spiess for encouraging this work.

References

[1] J. Los, X ICPEAC, invited papers, ed. G. Watel (North-Holland, Amsterdam, 1978) p. 617;
G.A.L. Delvigne and J. Los, Physica 67 (1973) 166;
M.B. Faist and R.D. Levine, J. Chem. Phys. 64 (1976) 2971.
[2] P. Pradel, G. Spiess, V. Sidis and C. Kubach, J. Phys. B12 (1979) 1485.
[3] B.L. Donnaly, T. Clapp, W. Sawyer and M. Schultz, Phys. Rev. Letters 12 (1964) 502.
[4] Y.-K. Hsieh, Z.-C. Yang, A.C. Tam and W.C. Stwalley, J. Chem. Phys. 68 (1978) 1448.
[5] E.S. Rittner, J. Chem. Phys. 19 (1951) 1030.
[6] R. Grice and D.R. Herschbach, Mol. Phys. 27 (1974) 159.
[7] R.K. Janev, J. Chem. Phys. 64 (1976) 1891.
[8] S.A. Adelman and D.R. Herschbach, Mol. Phys. 33 (1977) 793.
[9] R.E. Olson, E.J. Shipsey and J.C. Browne, Phys. Rev. A13 (1976) 180.

J. Phys. B: At. Mol. Phys. 14 (1981) 541–558. Printed in Great Britain

Angular distribution for H^- formation and H(1s) elastic scattering from interaction of H(1s) with caesium

P Pradel†, M El Maddarsi† and A Valance‡

† Service de Physique Atomique, Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, BP No 2, 91190, Gif-sur-Yvette, France

‡ UER Physique, Université Paris XI, Centre d'Orsay, 91405, Orsay, France

Received 21 July 1980, in final form 19 September 1980

Abstract. Simultaneous measurements of the differential electron attachment cross section and the differential elastic scattering cross section have been measured for H(1s) atoms colliding with a caesium vapour target. To interpret the structures seen in all the measured cross sections we calculated semiclassical differential cross sections using the lowest order stationary phase approximation, JWKB phaseshifts and the Landau–Zener transition probability. For the inelastic channel leading to H^- production the measurements show two types of oscillating features. The Stueckelberg oscillations are due to the interference of scattering from different potentials inside the pseudo-crossing of the covalent and ionic potential curves. Interference due to scattering from the ionic interatomic potential produces a rainbow structure corresponding to a well depth $D_e = 1{\cdot}90 \pm 0{\cdot}04$ eV at the equilibrium separation of the $X\,^1\Sigma$ state. This well depth is consistent with the attenuated rainbow structure observed on the elastic channel.

1. Introduction

The formation of negative-ion beams from charge exchange collisions of H(1s) atoms incident on caesium vapour has long been of interest in tandem electrostatic accelerators and because of the general interest in studying electron transfer cross sections. For these reasons, cross sections for the production of negative hydrogen ions take a practical as well as an academic interest. This work presents measurements of both relative differential electron attachment and elastic scattering cross sections of H(1s) projectiles on a caesium vapour target. This study was motivated by the interest of H^- production for the injection heating of a controlled thermonuclear plasma, and to obtain information about the nature of the potential curves involved in these collisions; the measurements allow estimation of the pseudo-crossing parameter H_{ic}.

We have used the semiclassical method as did Delvigne and Los (1973) and have tested the Landau–Zener theory for this type of collision process. In calculations of the electron transition probabilities for processes governed by a pseudo-crossing of two diabatic potentials, the exchange interaction H_{ic} is directly related to the adiabatic energy splitting $\Delta V(R)$ at the crossing point. In previous publications we found several values for H_{ic} and $\Delta V(R)$ which were theoretically calculated or deduced from spectroscopic experimental data (see table 1). Comparison between our experimental data and our calculations permits us to propose values for $\Delta V(R)$ and H_{ic}.

0022-3700/81/030541+18$01.50 © 1981 The Institute of Physics

2. Apparatus

2.1. General description

A schematic view of the apparatus is shown in figure 1. The first part of the set-up is essentially the same as was used for both our studies of differential cross sections for elastic scattering of H^+ by a caesium vapour (Scheidt *et al* 1978) and for our measurements on differential cross sections for the formation of hydrogen in the 2s state (Pradel *et al* 1979).

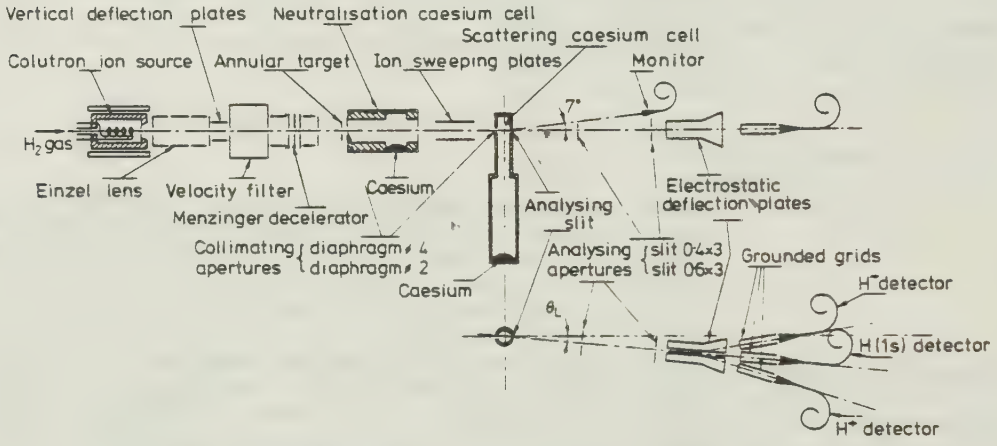


Figure 1. Schematic diagram of the apparatus; the drawing is not to scale. For clarity we have drawn the top view of the moving part of the assembly at the bottom of the illustration. The monitor is located behind a 7 mm diaphragm in a vertical plane at 7° to the beam axis. The similar target is located before the neutralisation cell.

In brief, the apparatus consists of an ion source and associated equipment, beam collimator, charge exchange target (neutralisation cell), scattering caesium cell and scattered-beam measuring equipment. A fixed detector in a vertical plane is used to monitor the neutralised beam intensity and the caesium oven density. Hydrogen ions from a water-cooled Colutron source, model 100, hot-cathode positive-ion glow discharge are extracted through a 0·5 mm diameter hole in a molybdenum anode. They are accelerated by a negatively biased electrode which is also the first electrode of a unipotential lens (einzel lens). After focusing, a Wien velocity filter removes the unwanted H_2^+ and H_3^+ ions from the geometrical axis while the H^+ beam remains focused on the axis. During all the experiments the beam was focused and velocity analysed at a constant energy of 500 eV. At the exit of the Wien velocity filter a Menzinger retardation system, model 400, decelerates the velocity-analysed beam from 500 eV to the working energy. We have also worked at 530 eV energy so our experimental energy range was 40–530 eV. The incident H(1s) beam energy in the scattering caesium cell was not measured directly. The energies given in the text are the values of the accelerating voltage of the ion source anode with respect to ground potential.

The decelerated beam enters the neutralisation caesium cell where charge exchange collisions convert a fraction of the H^+ beam principally into hydrogen atoms in the

metastable 2s state and also into the radiative 2p state from the quasi-resonant reaction

$$H^+ + Cs \rightarrow H(2s) + Cs^+ \qquad \Delta E = -0{\cdot}49 \text{ eV} \qquad (1)$$
$$(2p)$$

as studied by Donnally *et al* (1964), Cesati *et al* (1966), Schlachter *et al* (1969), Spiess *et al* (1972), Pradel *et al* (1974a). A small fraction of the H^+ beam is also converted into higher excited states ($n > 2$) as we will discuss later. The 2p states decay by electric dipole radiation to the ground state with a very short lifetime of $\tau_r = 1{\cdot}6 \times 10^{-9}$ s. Concerning the 2s state, its field-free lifetime is $\tau_m = 0{\cdot}14$ s (two-photon emission), since decay by electric dipole and quadrupole transitions to the ground state is forbidden and since the decay rate by magnetic radiation is very small. The neutralisation caesium cell consists of a horizontal pure copper tube limited by entrance and exit diaphrams, 4 and 5 mm in diameter respectively, 120 mm apart; the 4 mm entrance aperture acts as a first collimating diaphragm. This cell is composed of a thick horizontal cylindrical part 14 mm in diameter, 70 mm long. On the same horizontal axis, the reservoir 22·5 mm in diameter, 40 mm long contains approximately 2 g of caesium. A third cylindrical part 14 mm in diameter and 10 mm long supports the exit diaphragm of the neutralisation cell. The caesium load is introduced into the reservoir outside the experiment in a special housing filled with pure nitrogen; the neutralisation cell transfer from the nitrogen chamber to the experimental arrangement takes a short time so as to minimise the caesium oxidation. Just in front of the entrance neutralisation cell diaphragm (not represented in figure 1) lies a water-cooled copper plate with a central hole 10 mm in diameter to prevent the Menzinger decelerator from caesium contamination.

To minimise the magnetic field due to the heating current the circuit was made of 20 double-whorl coils surrounding the cell. The current circulates in opposite directions in each pair; a constant heating current intensity of less than 0·5 A was sufficient to make up heat losses and to keep the cell temperature constant. It was verified that the collected proton signal on a movable Faraday cup showed no measurable variations when the heating current was turned on. From previous results (Pradel *et al* 1974a) we knew that the maximum creation of H(1s) under single-collision conditions corresponds to a vapour target thickness value of $\pi = nl = 10^{-14}$ atoms/cm^2 (l is the length of the interaction volume, n is the target density). In order to minimise the caesium leakage from the caesium cell aperture, it is important to have a caesium cell temperature as low as possible: so we must have a neutralisation cell that is as long as possible, 120 mm in our experiment. In this case we were able to work with a caesium density lower than 8×10^{-12} atoms/cm^3 corresponding to a vapour pressure of about 3×10^{-4} Torr and a working temperature of 90 °C (Taylor and Langmuir 1937, Pradel *et al* 1974b). A thermocouple embedded in the copper wall controls the cell temperature which is recorded on a potentiometric multiway recorder; the temperature accuracy is of the order of 1 °C.

Thus, after passage through this region the neutral beam consists of atoms in the 1s state, in the 2s state and atoms in higher excited states (with $n \geq 3$). About 0·25 m downstream from the neutralisation caesium target is the scattering caesium target where elastic and inelastic collisions are studied. This distance is long enough so that even at 530 eV, where the travel time for the atoms is about 0·8 μs, any H atoms with $3 \leq n \leq 6$ formed in the neutralisation caesium target would have time to decay to the 1s state. No contribution is expected from these states. Concerning the states with $n > 6$, although the distribution among these states decreases rapidly when n increases the

corresponding ionisation cross sections in collisions with a caesium vapour target can be very large. However, we will see in §3 that in our energy range we were not able to measure an H^- flux coming from the scattering region because of the smallness of the current, so we conclude that the contribution of the higher excited states $n > 6$ is negligible.

The presence of a large and rapid neutral beam in the analysing region is undesirable and we are forced to eliminate it: a typical neutral-particle counting rate measured on the experimental axis with the H(1s) detector (see figure1) is of the order of 120 counts/s. We think that these rapid neutrals come from the resonant reaction

$$H_2^+ + H_2 \rightarrow H_2 + H_2^+$$

which is efficient in the region located between the anode and the Wien filter where the background pressure is of the order of 5×10^{-6} Torr. In order to avoid these particles, the first part of the apparatus including the ion source, the velocity filter and the decelerator was rotated in the horizontal plane (Pradel *et al* 1979). An electrostatic deviation permits us to adjust the H^+ beam to be on the geometrical axis of the neutralisation cell.

At the exit of the neutralisation caesium cell, the non-interacting H^+ ions and the created H^- ions are swept away by a weak transverse electric field applied between two cylindrical plates 42 mm long, 15 mm in diameter and 3 mm apart. A strong electric field can also be applied in this region in order to quench the metastable atoms in the 2s state before they enter the scattering target cell; a quenching field of 150 V cm^{-1} is sufficient to destroy essentially all the metastable atoms by the Stark effect. In this paper we only consider the reactions occurring with H atoms in the ground state: during our measurements, a field of 150 V cm^{-1} was always applied between these two deflection plates.

The neutral beam then enters the scattering caesium cell through an entrance diaphragm 2 mm in diameter, which is also the second collimating diaphragm. The distance between the two collimating diaphragms is 370 mm, which gives an angular resolution $\Delta\theta_1$ (FWHM) of about 14′. The scattering cell was similar to that described for the elastic differential measurements (Scheidt *et al* 1978). The distance between the entrance and exit apertures is 12 mm; the exit aperture was made to permit measurements of scattered particles both in the monitor direction and on the analysing assembly located anywhere between −5 and +15° with respect to the beam axis, in the horizontal plane. The collision chamber is heated by a thermally regulated coil and its working temperature is always kept slightly higher than that of the boiler in order to avoid the condensation of Cs on the edges of the apertures. The boiler is heated by a thermally regulated oven; during this work the boiler temperature was controlled and maintained within a temperature shift of 1 °C along the same experiment. The boiler temperature was in the range 80–102 °C depending on experimental conditions. The caesium saturated vapour density corresponding to a boiler temperature of 80 °C was $n_1 = 4 \times 10^{12}$ atoms/cm^3 and the vapour target thickness was $n_1 l_1 = 4{\cdot}8 \times 10^{12}$ atoms/cm^2 (l_1 is the length of the scattering interaction volume). The total elastic cross section calculated from the JWKB phaseshifts was found to be in the vicinity of $\sigma_{el} = 2{\cdot}1 \times 10^{-14}$ cm^2 for an energy of 100 eV. We must satisfy $\sigma_{el} nl \ll 1$ to ensure the single-collision condition; in this case $\sigma_{el} nl = 0{\cdot}10$. Concerning the total electron attachment cross section σ_{1s-}, its value is 2×10^{-16} cm^{-2} at 100 eV (Olson *et al* 1975). Under the same temperature conditions, $\sigma_{1s-} nl$ was in the vicinity of 10^{-3}. However, we often worked at a scattering cell boiler temperature higher than 80 °C (102 °C was

the maximum temperature) in order to increase the negative-hydrogen-ion formation within single-collision conditions. For a boiler temperature higher than 92 °C, the criterion $\sigma_{el}nl \ll 1$ was not met (its calculated value is $\sigma_{el}nl \sim 0{\cdot}5$ for our maximum temperature of 102 °C), but we never found any significant variation on the differential elastic scattering after a comparison with the experimental curves performed at lower temperatures such as 80 °C where the single-collision conditions were realised. We think that the non-observation of any modification in the differential elastic scattering shape comes from the fact that the structures are somewhat smoothed.

Outside the Cs cell, part of the Cs beam is trapped by a system of two copper housings cooled by a Peltier effect element. It was verified that the collected proton signal showed no measurable variations when the cooling element was turned on. The boiler is filled under vacuum with a 2 g load Cs bulb, through a tube located at the bottom of the boiler. Because of the experimental axis direction the vertical component of the Earth's magnetic field must be compensated for by passing a suitable current through a rectangular coil surrounding the entire apparatus.

2.2. Analysing assembly

The assembly consists essentially of the analysing slits, an electrostatic deflection plate system and the detectors; it can rotate around the scattering cell axis (see figure 1). The rotation was ensured by a programmable step motor followed by a gear reductor. The analysing assembly must allow measurements to be made on three kinds of particle emerging from the scattering caesium cell:

(i) negative hydrogen ions created from the reaction:

$$H(1s) + Cs \rightarrow H^- + Cs^+ \tag{2}$$

(ii) protons resulting from the reaction:

$$H(1s) + Cs \rightarrow H^+ + Cs + e^- \tag{3}$$

and (iii) elastically scattered 1s state hydrogen atoms

$$H(1s) + Cs \rightarrow H(1s) + Cs\,. \tag{4}$$

In our energy range, we do not consider the inelastic collisions such as

$$H(1s) + Cs \rightarrow H(nl) + Cs \tag{5}$$

because the value of their energy defect ($\Delta E \geqslant 10{\cdot}15$ eV) is such that their cross section will be negligible compared with the total elastic cross section (see § 2.1).

The three kinds of particle are scattered in a θ_L direction defined by two rectangular slits of dimensions $0{\cdot}4 \times 3$ and $0{\cdot}6 \times 3$ mm^2 with a separation of 100 mm and have identical trajectories until they enter an analysing field. In order to separate the ion and neutral beams, an appropriate transverse electric field is applied between two cylindrical plates; the two ion beams are symmetrically deflected with respect to the neutral beam through an angle of 20°. The three detectors used in this experiment are RTC channeltron model B 419 BL-01 and are located inside a grounded box. Their cones were negatively biased at minus a few tens of volts (experimentally determined for each energy), in order to avoid electron current measurement. Typically, for a primary H^+ beam of 80 eV, the cone bias was −60 eV. Concerning the neutral channeltron, we think that its detection for energies below approximately 100 eV was possible because of caesium contamination which reduced the work function of the detector's sensitive

surface. For $\theta_L = 0°$ a typical counting rate was 8 counts/s on the H^- channel with an H^+ primary-beam intensity of 4×10^{-12} A at an energy of 70·2 eV. As far as the neutral channel is concerned a typical counting rate was 2 counts/s in the $\theta_L = 2°$ region under the same experimental conditions. The caesium cell consumption rates were 6×10^{-3} g h^{-1} for the neutralisation cell and $1{\cdot}5 \times 10^{-2}$ g h^{-1} for the scattering cell.

Although the counting rate is fairly stable with time, effects of slow and small shifts in either the H(1s) beam intensity or the scattering caesium cell presure are controlled by monitoring the signal with a fixed RTC channeltron model B 419 BL-01 located behind a 7 mm diaphragm in a vertical plane at 7° with respect to the primary-beam axis (see figure 1). This detector can see a signal due to elastically scattered H(1s) plus the inelastically scattered particles. The total signal is then proportional to the product of the H(1s) beam intensity and the scattering caesium vapour pressure. In fact as the H(1s) intensity signal is proportional to the incident H^+ beam intensity and the neutralisation caesium cell vapour pressure, the result is that the monitoring signal is proportional to the incident H^+ beam intensity and both the neutralisation caesium cell and the scattering caesium cell atomic densities. The monitor counting rate is of the order of 6 counts/s. The typical background pressure in the vacuum system is of the order of 5×10^{-6} Torr for the chamber containing the ion source and 10^{-7} Torr for the analysing chamber.

2.3. Angular resolution

This part has been described in detail elsewhere (Scheidt *et al* 1978, Pradel *et al* 1979). Briefly in this experiment the basic differential scattering is smeared owing to four factors:

(i) the angular resolution of the H(1s) beam entering the caesium scattering cell ($\Delta\theta_1$) (already discussed in § 2.1),

(ii) the finite resolution of the analysing assembly ($\Delta\theta_2$),

(iii) the energy spread of the primary beam ($\Delta\theta_3$) and

(iv) the thermal motion of the target atoms ($\Delta\theta_4$).

The resolutions were calculated from the geometrical configurations as follows: $\Delta\theta_1 = 8$ mrad; $\Delta\theta_2$ varying from 14 mrad for angles near 0° to 6 mrad for angles in the neighbourhood of 6° and $\Delta\theta_3 = 1{\cdot}7$ mrad. $\Delta\theta_4$ gives a negligible contribution (<0·5 mrad) in our case. The calculations for $\Delta\theta_3$ and $\Delta\theta_4$ have been made for an energy of 40 eV. The total resolution can be characterised by the root-mean-square resolution of 15 mrad (0·8°) for angles near 0° and 5 mrad (0·3°) for angles close to 6° for an energy of 40 eV.

3. Experimental procedure

The H^+ beam is incident on the neutralisation caesium cell. From the quasi-resonant reaction (1), at the cell exit, in a single-collision range, we find a neutral mixed H(1s) and H(2s) beam such that:

$$N_0 = N_0^+ \sigma_{+0} \pi \tag{6}$$

where π is the neutralisation target thickness, σ_{+0} is the total charge exchange cross section for the formation of all neutral states of hydrogen, N_0^+ is the initial H^+ beam flux (particles/s through unit area) and N_0 represents the total neutral beam flux.

Consider N_0 and the scattering caesium vapour target of density n (particles/cm^3). The H^- ion flux created by electron attachment and scattered through a small solid angle from a volume element dV of the interaction volume is related to the electron attachment differential cross section $(d\sigma_{1s-}/d\Omega)_{\theta_L}$ expressed in cm^2 sr^{-1} by:

$$dN^- = N_0\left(\frac{d\sigma_{1s-}}{d\Omega}\right)_{\theta_L} n\Omega\, dV. \tag{7}$$

From geometrical considerations already reported in previous papers (Scheidt *et al* 1978, Pradel *et al* 1979), we assume that the scattered H^- flux reaching the detector can be approximated by:

$$N^-(\theta_L) \sim n\left(\frac{d\sigma_{1s-}}{d\Omega}\right)_{\theta_L} A \tag{8}$$

where A is the geometrical factor of the apparatus and generally depends on the dimensions and positions of the apertures as well as on the laboratory scattering angle θ_L throughout the interaction volume (Scheidt *et al* 1978). So the scattered flux $N^-(\theta_L)$ reaching the detector is taken to be proportional to the differential cross section $(d\sigma_{1s-}/d\Omega)_{\theta_L}$ in the range $0° \leqslant \theta_L \leqslant 8°$ where measurements are performed.

In the same way, the scattered neutral particle flux $N(\theta_L)$ reaching the neutral detector is taken as proportional to the elastic differential cross section $(d\sigma_{1s}/d\Omega)_{\theta_L}$ in the range $40' < \theta_L < 8°$ where the measurements are carried out.

We do not take into account the H^+ flux coming from equation (3) because of the smallness of the resulting current. However in a forward direction on the H^+ channel and for almost all working energies we note that a small peak (typically 3% of the H^- one in the same direction) with a 40′ FWHM appears. This deflected H^+ current seems to result from the impact ionisation of the incident and non-interacting H(1s) beam whose FWHM is precisely 40′.

Measurements were automatically performed every 5′ of arc for typical time periods of 300 s, leading to an overall experimental time of about 24 h. Both sides of the 0° scattering angle were scanned to ensure symmetry and to locate the 0° angle. The edges of the apertures and the surfaces close to the beam were coated with colloidal graphite in butyl acetate solution, improving the stabilisation of the beam.

4. Results and discussion

The experimentally determined relative differential cross section $(d\sigma_{1s-}/d\Omega)$ for the electron attachment process between the H(1s) neutral beam and caesium vapour are shown plotted against the laboratory scattering angle θ_L in figure 2. The H^- signal just appears in the neighbourhood of 40 eV. Attempted measurements for 30·4 eV have not revealed a measurable H^- signal. As the efficiency of the channeltron detector versus H^- energy is not known, only relative values of $(d\sigma_{1s-}/d\Omega)_L$ can be measured. For all the energies studied, the shape of the distribution shows that the scattering is predominantly in the forward direction; for energies lower than approximately 150 eV another peak is clearly seen (rainbow structure). For energies above 150 eV, the structure observed in the cross section is somewhat smoothed for two reasons:

(i) the main part of the signal is localised in the angular range ±1° 30′ and we have seen that the apparatus resolution decreases in the vicinity of the beam axis as shown in § 2.3;

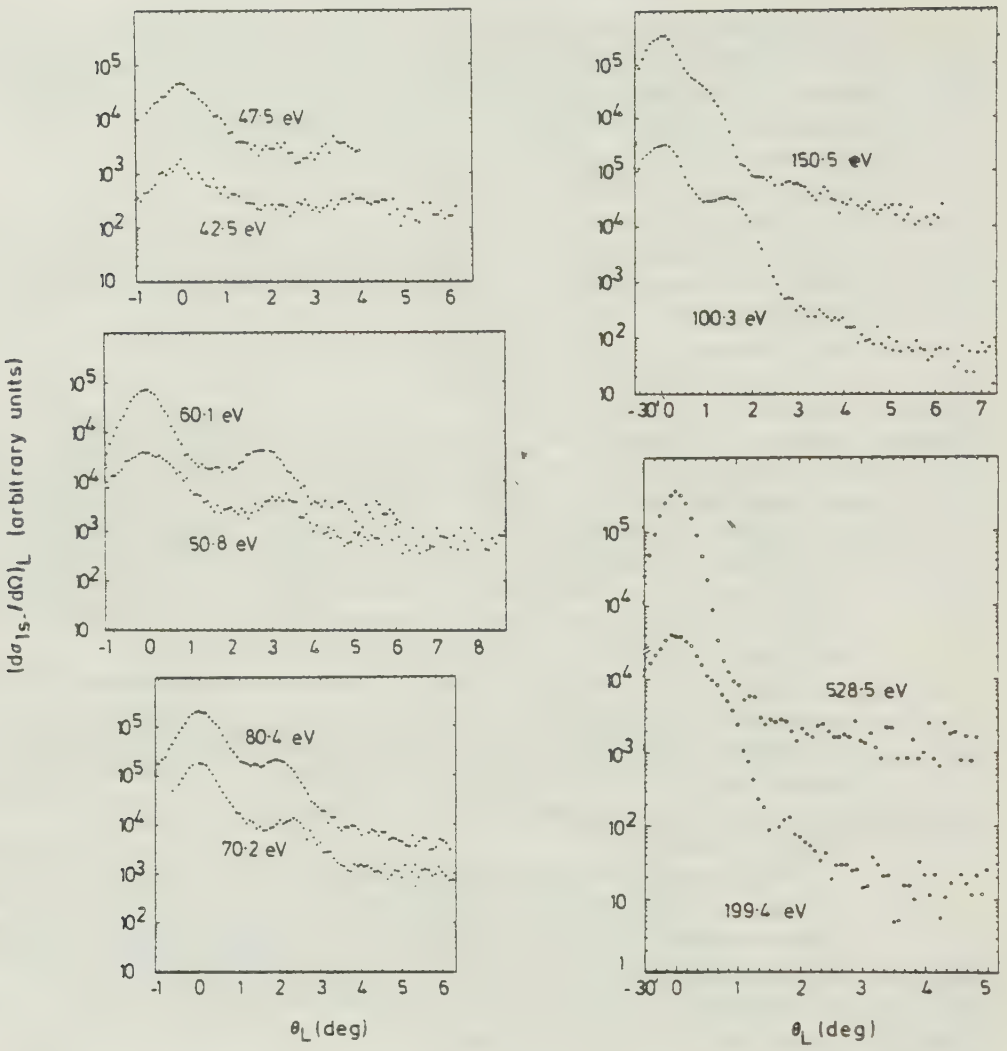


Figure 2. Experimental differential electronic attachment cross section $(d\sigma_{1s^-}/d\Omega)_L$ of the H(1s)+Cs system for the creation of the negative hydrogen ion plotted versus the laboratory scattering angle θ_L. The zero scattering angle is determined from the symmetry of the positive and negative parts of the curves. Data are normalised against the monitor intensity along a given curve.

(ii) the amplitude of the H^- signal for $\theta_L = 0$ leads to a damping of the peaks in the range 0–1°.

When the relative cross sections are plotted in reduced form $\rho = \theta_L \sin\theta_L (d\sigma_{1s^-}/d\Omega)_L$ against the reduced scattering angle $\tau = E_L\theta_L$ (figure 3), a rainbow structure is clearly visible. The main peak of the structure is located for all energies at $\tau = 171 \pm 3$ eV deg.

The energy shifts due to the effect of the plasma potential in the source and work function difference for caesium copper systems in the ovens were not taken into account; nevertheless it is possible to estimate the magnitude of the shifts: according to

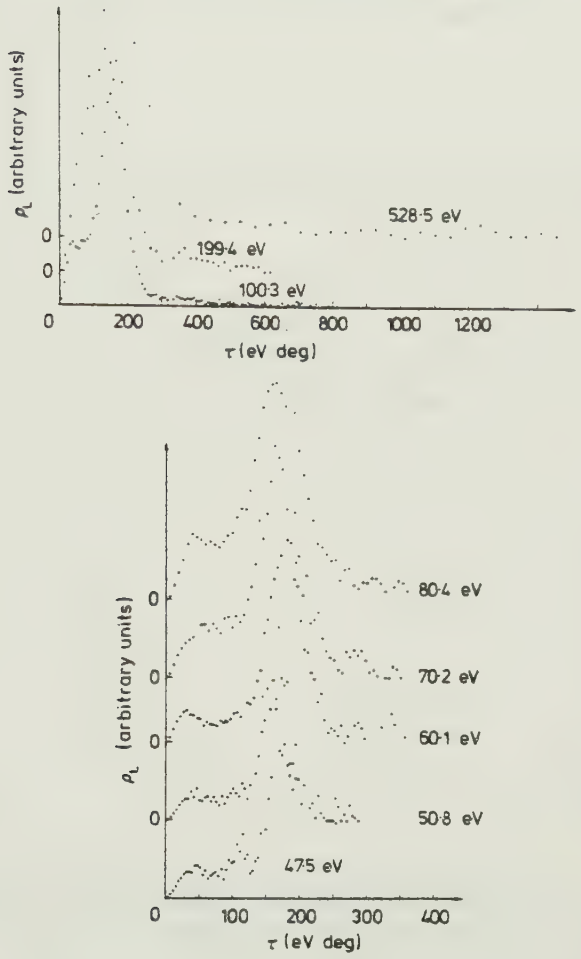


Figure 3. The experimental reduced differential electronic attachment cross section $\rho_L = \theta_L \sin \theta_L (d\sigma_{1s^-}/d\Omega)_L$ plotted against the reduced scattering angle $\tau = E_L \theta_L$ for the production of the negative hydrogen ion, from the reaction H(1s) + Cs.

Scheidt *et al* (1978) the energy shift due to our source was found to vary between −0·5 and −1·2 eV in our energy range. On the other hand, Gillen *et al* (1976) and Spiess *et al* (1977) have estimated the work function difference for Rb–copper and Na–copper systems respectively, to be $-1 \pm 0{\cdot}5$ eV. Thus it is reasonable to assume a total energy shift of the order of $-2 \pm 0{\cdot}7$ eV for the H^+ energy. If we taken into account these systematic errors the main experimental peak location is $\tau = 166 \pm 4$ eV deg. Several supernumerary peaks are also visible up to 100·3 eV; at 199·4 eV and 528·5 eV, these peaks are smoothed in the wing of the main peak (see figure 3).

For large angles a Stueckelberg interference pattern appears both in the electron attachment case $(d\sigma_{1s^-}/d\Omega)_L$ (figure 2) and in the differential elastic cross section $(d\sigma/d\Omega)_L$ (figure 4). On these curves, a rainbow structure appears to be located at about 150 eV deg but vanishes, strongly perturbed by repulsive channels. So, no predominant bumps become evident on these experimental $(d\sigma/d\Omega)_L$ curves.

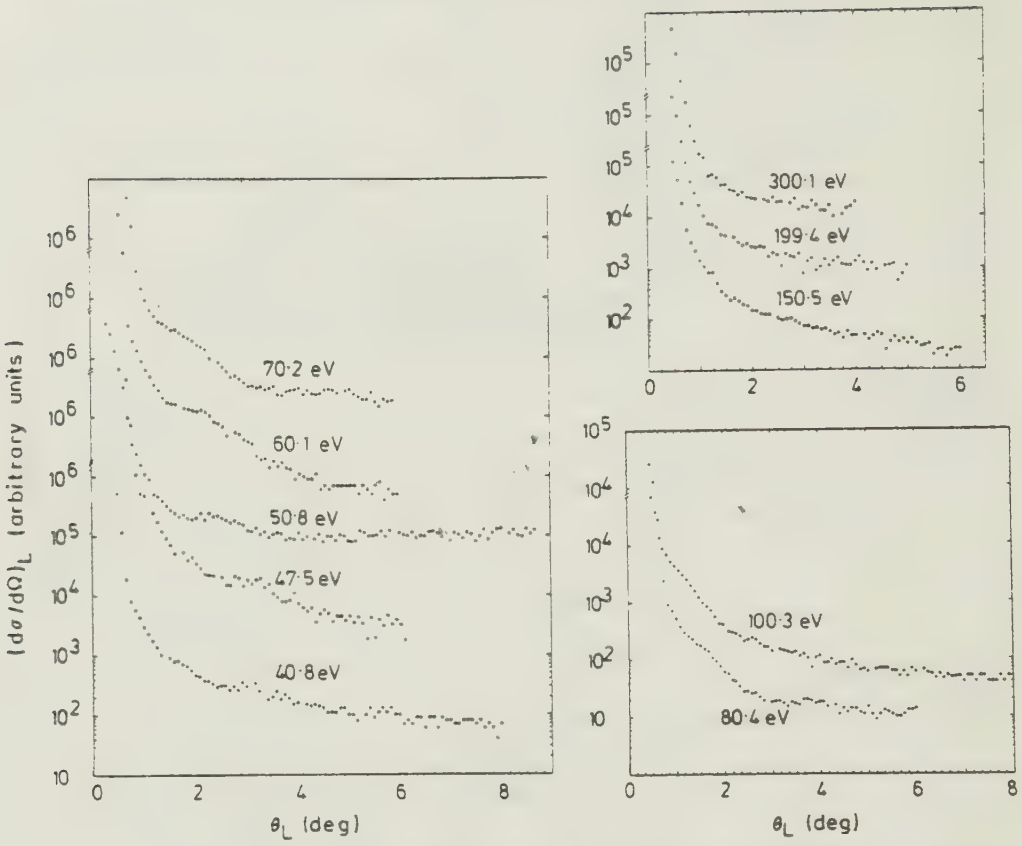


Figure 4. The H(1s) + Cs experimental elastic differential cross section $(d\sigma/d\Omega)_L$ plotted against the laboratory scattering angle θ_L. The data are arbitrarily normalised. The zero scattering angle is determined by the symmetry of the curves.

5. Theoretical interpretation

5.1. Potential curves

In figure 5 we have plotted adiabatic and diabatic curves to interpret the experimental results. For the $X^1\Sigma$ and $A^1\Sigma$ adiabatic states of CsH we employ interaction potentials obtained from an RKR analysis (Hsieh *et al* 1978). The $X^1\Sigma$ adiabatic ground state is accurately determined for internuclear separations 3·44 to 8·25 a_0; this curve is extended for $R > 8{\cdot}28\ a_0$ using a Morse function to reach its dissociation limit. The dissociation limit, corresponding to H(1s) and Cs(6s) atoms depends on the different kinds of extrapolation used by the various authors to reach the dissociation limit. The different values for the dissociation energy D_0 are reported in table 1. D_e represents the potential energy at the equilibrium internuclear distance $R_e = 4{\cdot}74\ a_0$.

The RKR curve for the adiabatic $A^1\Sigma$ state has potential well parameters $D_e = 1{\cdot}03$ eV and $R_e = 7{\cdot}526\ a_0$, this curve was accurately determined from 4·14 to 13·11 a_0 (Hsieh *et al* 1978). The relative position between the $X^1\Sigma$ and $A^1\Sigma$ curves is well defined, using the accurate T_e spectroscopic parameter measured values reported by Herzberg (1950), Ringström (1970) and Tam and Happer (1976). Thus using this

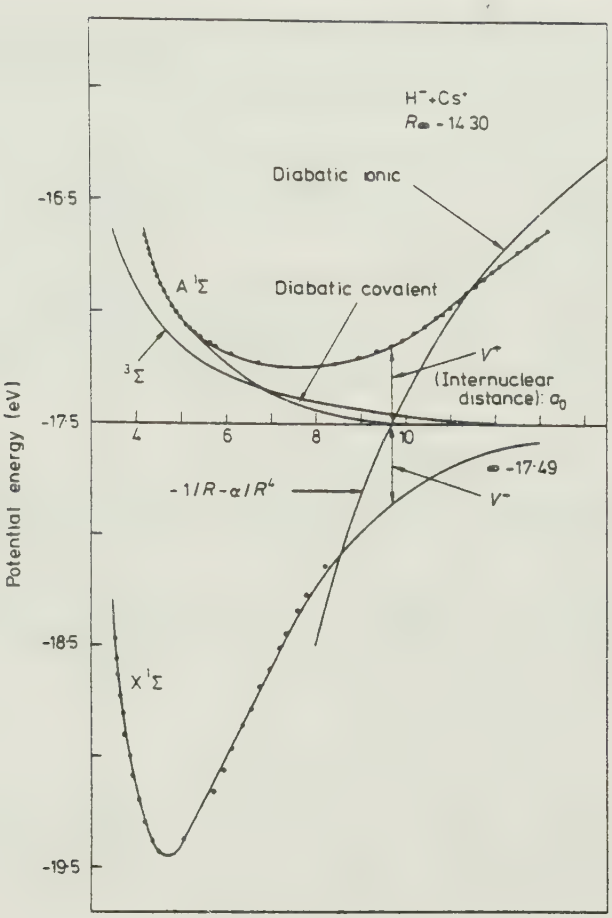


Figure 5. Adiabatic and diabatic potential curves for the system CsH. The triplet state $^3\Sigma$ is drawn roughly. The points represent spectroscopic data from Hsieh *et al* (1978) while the full curve is a Morse fit with the spectroscopic data of Herzberg (1950).

Table 1.

Authors	D_0(eV)	D_e(eV)	$\Delta V(R_x)$ (eV)	$H_{ic}(R_x)$
Almy and Rassweiler (1938)	1·96	2·02	0·665	0·32
Herzberg (1950)	1·9	1·96	0·71	0·354
Gaydon A G (1953)	1·8 ± 0·3			
Ringström (1970)	1·81	1·87	0·76	0·37
Tam and Happer (1976)	2·08	2·14	0·605	0·235
Stwalley *et al* (1978)		1·86 ± 0·06	0·76	
Grice and Herschbach (1974)			0·8	
Janev (1976)			0·513	
Adelman and Herschbach (1977)			0·75	
Olson *et al* (1976)			0·789	
Olson (1980)			0·694	

relative position value and the different $X\,^1\Sigma$ extended for $R > 8{\cdot}25\ a_0$ curves corresponding to the different D_e values, we calculated the adiabatic splitting $\Delta V(R_x)$ values (R_x being the internuclear crossing distance of the ionic and covalent diabatic states).

We have reported in table 1 these $\Delta V(R_x)$ adiabatic splitting values corresponding to the different authors, also we have reported in table 1 the theoretical calculations of Grice and Herschbach (1974), Janev (1976), Adelman and Herschbach (1977), Olson *et al* (1976) and Olson (1980).

The ionic diabatic potential H_i is chosen to have Rittner's form (Rittner 1951). An estimate of the internuclear crossing distance of the ionic H_i and the covalent H_c diabatic curves leads to a value of $R_x \simeq 9{\cdot}74\ a_0$, $H_c(R_x)$ being approximated by asymptotic values with good accuracy ($H_c(\infty) = 0$). The ionic state H_i is approximated by

$$H_i = -1/R - (\alpha^+ + \alpha^-)/2R^4 .$$

This corresponds to a purely Coulombic potential and a polarisation term where $\alpha^{\pm}$ denotes the polarisability of the positive and negative ions (Adelman and Herschbach 1977).

In figure 5 we have defined V^+ and V^- at $R = R_x$, and we roughly draw the triplet $^3\Sigma^+$ state, since no experimental or calculated data are available.

Using the well known expressions (Grice and Herschbach 1974)

$$\Delta V(R_x) = 2V^+/(1-S) \tag{9}$$

$$\Delta V(R_x) = 2H_{ic}(R_x)/(1-S^2) \tag{10}$$

where S is the overlap between the ionic and covalent wavefunctions, resulting from the two-state Landau–Zener approximation, we calculate the pseudo-crossing parameter $H_{ic}(R_x)$. In eliminating S between formulae (9) and (10), we obtain

$$H_{ic}(R_x) = 2V^+(1 - V^+/\Delta V(R_x)). \tag{11}$$

The different values of $H_{ic}(R_x)$ are reported in table 1, we note that these values are obtained using only the values of $\Delta V(R_x)$ and V^+ (see equation (11)).

The $\Delta V(R_x)$ and V^+ values are different from different authors (table 1) since they are correlated with D_0; the value of D_0 depends on the different ways of extrapolating the $X\,^1\Sigma$ state to reach the dissociation limit.

5.2. Deflection function (inelastic case)

Starting on the covalent curve and ending on the ionic one for the inelastic process, the particles follow either the covalent or the ionic potential curves inside the crossing distance R_x. The former process has a calculated repulsive deflection function Θ_1 (in the $b < R_x$ region of interest, b being the impact parameter) and the latter has a calculated deflection function Θ_2 which yields a reduced rainbow angle $\tau_R = 195$ eV deg^{-1} (figure 6). The deflection function calculations have been performed in the same way as in previous publications (El Maddarsi and Valance 1979, Valance and El Maddarsi 1979a, b). In figure 6 we see that there is a sharp break ($d\theta/db = \infty$) at $b_x = R_x$ giving contributions to the cross section tending to zero at $\tau_R = 90$ eV deg.

The deflection function demonstrates very clearly three kind of structures in the differential cross section.

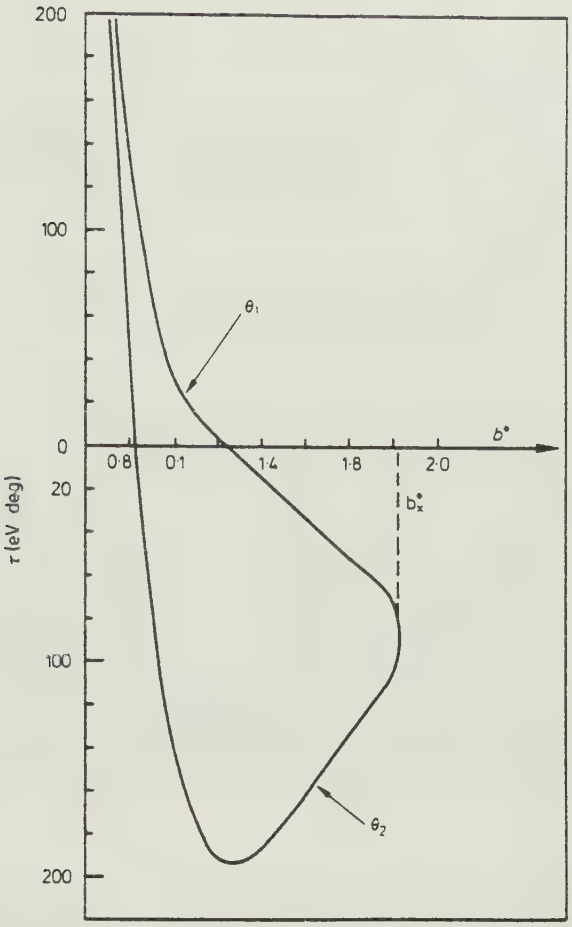


Figure 6. Deflection function in eV deg corresponding to the inelastic channel against reduced impact parameter $b^* = b/R_e$. The curve θ_2 is due to ionic scattering and θ_1 to covalent scattering and these are connected at $b^* = R_x/R_e$ with $R_e = 4{\cdot}74\ a_0$ and $R_x = 9{\cdot}74\ a_0$.

(i) Between 0 and 100 eV deg an interference structure due to four trajectories corresponding to the same $\theta = |\Theta_{1,2}|$, the contributions to the cross section arising from the covalent deflection Θ_1 being greater than the contributions arising from the ionic deflection Θ_2.

(ii) Between 110 and 195 eV deg a rainbow-type structure due to the ionic potential curve.

(iii) Above 195 eV deg, Stueckelberg oscillations appear due to the interference corresponding to trajectories from the repulsive part of the potential curves.

5.3. Cross section (inelastic channel)

Both types of scattering have the probability $P(1—P)$ since the crossing point R_x is passed twice, once inbound and once outbound, with a transition occurring on one passage and no transition on the other.

The semiclassical differential cross section for H^- production will be calculated via the deflection curves, the Landau–Zener transition probability, the stationary phase approximation associated with a uniform approximation or with a transitional approximation according to the scattering angle (Valance and El Maddarsi 1979a, b) and JWKB phaseshifts.

The results of the calculations within the above approximation are given in figures 7 and 8 for different energies. The calculations are performed using $D_e = 1{\cdot}96$ eV given by Herzberg; the values 1·87, 2·14 and 2·02 eV given by Ringström (1970), Tam and Happer (1976) and Almy and Rassweiler (1938) respectively cannot reproduce the experimental data. In particular, the latter values do not reproduce the experimental position of the rainbow peak which is very sensitive to the well-depth value.

We note the satisfactory agreement between experimental data and the calculated values reported here without any correction for the apparatus resolution.

Experimental data show a peak at 40 eV deg, a minimum between 65 and 90 eV deg, a large maximum around 170 eV deg and several small peaks beyond 200 eV deg. All these structures can be understood from the semiclassical point of view. Figures 7 and 8 demonstrate very clearly the four partitions of the cross section curve.

(i) The covalent scattering produces the narrow but high peak around 40 eV deg due to the large b values and large $|\mathrm{d}b/\mathrm{d}\theta|$ values, the classical differential cross section being an increasing function of the two above parameters.

(ii) For covalent as well as ionic net attractive scattering, the contributions to the cross section tend to zero for τ between 65 and 95 eV deg, because the derivative of the

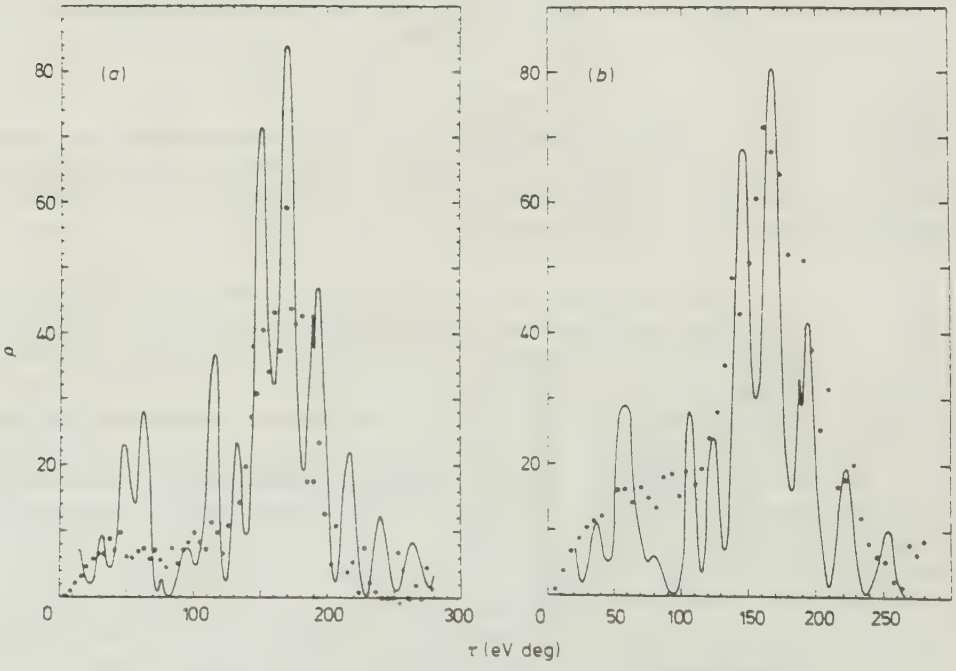


Figure 7. The full curves represent the calculated reduced differential cross sections: $\rho = \theta \sin\theta\, \sigma(\theta)$ for H^- production (CM system) with rainbow structure and Stueckelberg oscillations. The points represent experimental data. The calculated values are given without any correction due to experimental resolution. The energies are (*a*) 50·8 and (*b*) 70·2 eV.

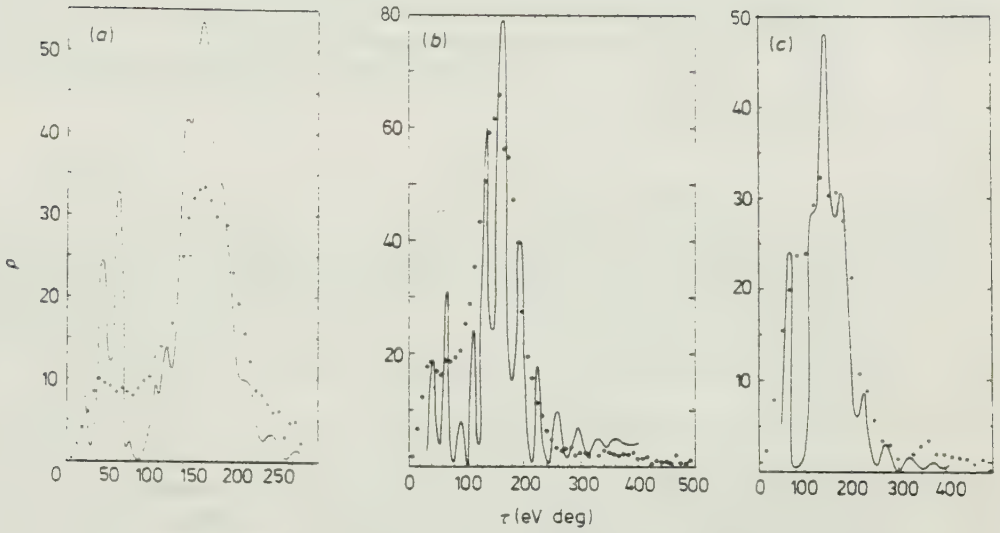


Figure 8. The full curves represent calculated reduced differential cross sections: $\rho = \theta \sin\theta\,\sigma(\theta)$ for H^- production (CM system) with rainbow structure and Stueckelberg oscillations. The points represent experimental data. The calculated values are given without any correction due to experimental resolution. The energies are (*a*) 80·4 (*b*) 100·3 and (*c*) 199·4 eV.

deflection function $|d\theta/db| \to \infty$ for $b \to b_x$. Moreover, there is a sharp decrease in the transition probability P for $b \to b_x$ caused by the decreasing value of the radial velocity of the colliding particles at the pseudocrossing R_x.

(iii) The calculated rainbow oscillations from the primary rainbow up to the third supernumeraries are in agreement with experimental data for the following energies 50·8, 70·2, 80·4, 100·3 and 199·4 eV. We note that the peak rainbow is located at $\tau \simeq 170$ eV deg in good agreement with experimental data. There is a slight difference with the value of $\tau \simeq 150$ eV deg predicted by Olson (1980). This discrepancy is explained by the fact that Olson used $D_e = 1{\cdot}86$ eV while we use $D_e = 1{\cdot}96$ eV to obtain a better reproduction of the experimental data.

(iv) Beyond $\tau = 195$ eV deg, we note the Landau–Zener–Stueckelberg oscillations due to the repulsive part of the curves $A\,^1\Sigma^+$ and $X\,^1\Sigma^+$. The calculated wavelength of the oscillations and the not-well-resolved experimental oscillations are in acceptable agreement; we can obtain better agreement if we modify the Morse fits of $X\,^1\Sigma$ and $A\,^1\Sigma$ in the small R region.

5.4. Elastic case

For the elastic process the situation is different, since the adiabatic triplet state $^3\Sigma^+$ must be considered. We write the intensity of elastically scattered particles as follows:

$$I(\theta) \propto \tfrac{3}{4}|f_1(\theta)|^2 + \tfrac{1}{4}|(1-P)f_2(\theta) + Pf_3(\theta)|^2 \tag{12}$$

where $f_{1,2,3}$ represent the diffusion amplitudes corresponding to the triplet $^3\Sigma^+$, the $X\,^1\Sigma^+$ and the covalent diabatic H_c channels; $\frac{3}{4}$ and $\frac{1}{4}$ are the statistical weights. In the

complete elastic collision the crossing point is passed twice, once for the incoming and once for the outgoing trajectory, involving either no transition at all or two transitions with $(1-P)^2$ and P^2 for the probabilities respectively.

Expression (12) can be reduced using the following approximations.

(i) We omit the crossed terms in the second term of (12).

(ii) The diffusion amplitudes f_1 and f_3 corresponding to repulsive potentials are comparable, so we neglect the small term $P^2|f_3|^2$ compared with $3|f_1|^2$.

The intensity then reduces to:

$$I(\theta) \propto |f_1|^2 + \tfrac{1}{3}(1-P)^2|f_2|^2. \tag{13}$$

The problem is now reduced to a rainbow corresponding to $|f_2|^2$ perturbed by a repulsive channel. The rainbow structure contribution is usually larger than the repulsive contribution and hence the rainbow is observed, as we have seen for the inelastic channel. But in the present case the factor $\frac{1}{3}(1-P)^2$ in (13) varies from 5×10^{-2} to 0·1 for P varying from 0·7 to 0·5 and strongly reduces the rainbow contribution (figure 9).

In figure 9, we compare experimental data and calculations within the above approximations using the reduced coordinates τ and ρ. For the following energies: 40·8, 50·8 and 60·1 eV the experimental data give a vanishing rainbow located at $\tau \sim 125 \pm 5$ eV deg and the calculations present a vanishing rainbow located at $\tau \sim 120 \pm 2$ eV deg. These calculations correspond as in the inelastic case to the use of Herzberg's data (table 1).

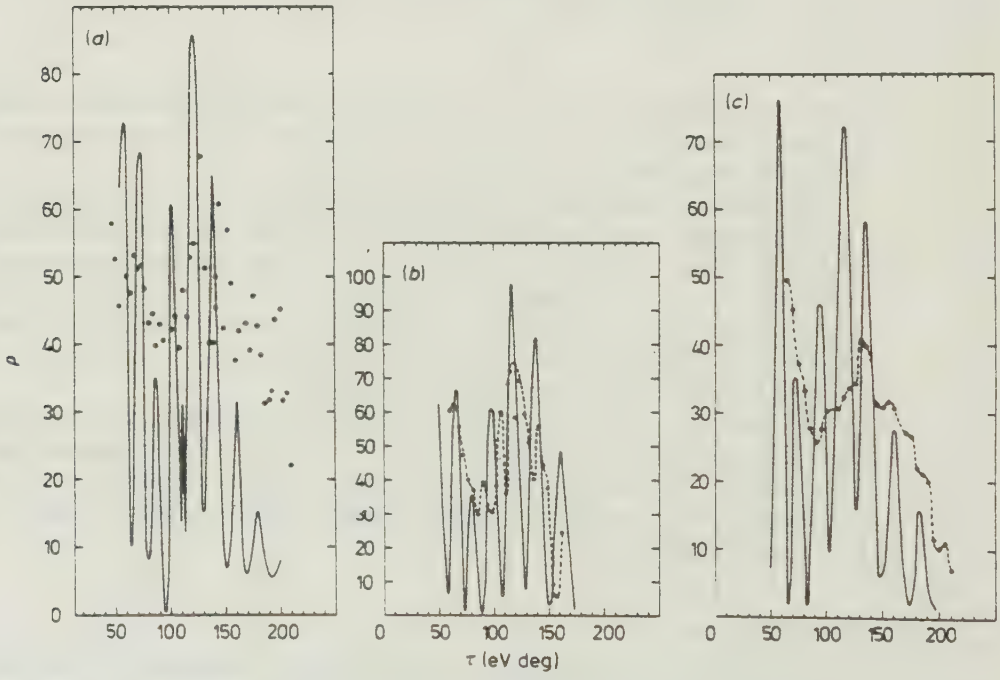


Figure 9. Comparison between the experimental (broken curve) and calculated (full curve) reduced differential cross section ($\rho = \theta \sin\theta\,\sigma(\theta)$ versus $\tau = E\theta$) for elastic scattering of H(1s) on Cs target. The energies are (*a*) 40·8, (*b*) 50·8 and (*c*) 60·1 eV respectively.

There is a little discrepancy between experimental data and calculated values which cannot be explained by the fact that we use an approximation for the repulsive triplet state $a^3\Sigma$ in the calculation. This repulsive channel cannot modify the vanishing rainbow peak position. So we think that the uncertainty in the zero-angle position determination (0·1 deg) and the uncertainty in the colliding energy due to the contact potentials in the ovens cause the discrepancy.

5.5. Discussion

For the inelastic case we observe an intensity deviation at the minimum region of the cross section for τ between 80 and 100 eV deg. This deviation must be viewed in the light of the approximations used. The use of a transition point in spite of a transition region around the pseudocrossing predicted by the Landau–Zener theory, produce uncertainties:

(i) in the classical deflection function since we use a diabatic potential in spite of the small deformation of the curves at the crossing point;

(ii) in the Landau–Zener probability when the crossing point is not well separated from the distance of closest approach.

For the elastic channel we ignore completely the $^3\Sigma^+$ state and the calculations are done with an approximate one. The experimental data are not adequate (due to the disappearance of the rainbow structure) to obtain more information on this state. In order to explain the apparent vanishing rainbow on the elastic channel, we gave in a previous publication (Pradel *et al* 1980) $\Delta V(R_x) \simeq 0{\cdot}57$ eV and $H_{ic}(R_x) = 0{\cdot}235$ corresponding to the improved spectroscopic data of Tam and Happer (1971). Now we think that Herzberg's data (1950) are well adapted to reproduce the experimental oscillation structures by calculations.

6. Conclusion

We have presented experimental results on the interaction of atomic hydrogen with a caesium vapour target. Differential electron attachment and elastic scattering were studied. We have observed a rainbow structure on the inelastic channel while on the elastic channel the corresponding rainbow structure is very attenuated. All these observations are explained using diabatic and adiabatic potential curves, deflection functions, semiclassical approximations and Landau–Zener transition probabilities. The total energy shift due to the energy shift of the source and the contact potential is of the order of −2 eV (see § 4), this correction must be included in the analysis.

Since the rainbow scattering angle $E\theta_R$ is directly proportional to D_e, and the sensitive data span the 40–100 eV range, we conclude $D_e = 1{\cdot}90$ eV is a more accurate value than $D_e = 1{\cdot}96$ eV. $D_e = 1{\cdot}90$ eV is obtained by using the average collision energy, 0 eV, and correcting the measurements to obtain $E\theta_R = 171 \times 68/70 =$ 166 eV deg. Correspondingly, the derived well depth should be reduced by 3%. Hence we propose a potential energy value at equilibrium for the $X^1\Sigma$(CsH) state: $D_e =$ $1{\cdot}90 \pm 0{\cdot}04$ eV; 0·04 eV corresponding to the statistical and systematic errors ($\tau =$ 166 ± 4 eV deg). This value is consistent with elastic and inelastic channels experimental data. The recent spectroscopic analysis by Stwalley *et al* (1978) give $D_e =$ $1{\cdot}86 \pm 0{\cdot}06$ eV which is consistent with our result.

Acknowledgment

The authors would like to thank Drs C Manus, G Watel and G Spiess for encouraging this work.

References

Adelman S A and Herschbach D R 1977 *Molec. Phys.* **33** 793
Almy G M and Rassweiler M 1938 *Phys. Rev.* **53** 890
Cesati A, Cristofori F, Millazo Colli L and Sona P G 1966 *Nucl. Energy* **13** 649
Delvigne G A L and Los J 1973 *Physica* **67** 166
Donnally B L, Clapp T, Sawyer W and Schultz M 1964 *Phys. Rev. Lett.* **12** 502
El Maddarsi M and Valance A 1979 *Chem. Phys. Lett.* **63** 243
Gaydon A G 1953 *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules* (London: Chapman and Hall)
Gillen K T, Saxon R P, Lorentz D C, Ice G E and Olson R E 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 1925–9
Grice R and Herschbach D R 1974 *Molec. Phys.* **27** 159
Herzberg G 1950 *Molecular Spectra and Molecular Sturcture, I. Spectra of Diatomic Molecules* 2nd edn (New York: Van Nostrand Reinhold)
Hsieh Y K, Yang Z C, Tam A C and Stwalley W C 1978 *J. Chem. Phys.* **68** 1448
Janev R K 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 1891
Olson R E 1980 *Phys. Lett.* **77A** 143
Olson R E, Shipsey E J and Browne J C 1976 *Phys. Rev.* A **13** 180
Olson R E, Smith F T and Bauer E 1971 *Appl. Opt.* **10** 1848
Pradel P, El Maddarsi M and Valance A 1980 *Chem. Phys. Lett.* **71** 55
Pradel P, Roussel F, Schlachter A S, Spiess G and Valance A 1974a *Phys. Rev.* A **10** 797
Pradel P, Roussel F and Spiess G 1974b *Rev. Sci. Instrum.* **45** 49
Pradel P, Spiess G, Sidis V and Kubach C 1979 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **12** 1485
Ringström U 1970 *J. Molec. Spectrosc.* **36** 232
Rittner E S 1951 *J. Chem. Phys.* **19** 1030
Scheidt H, Spiess G, Valance A and Pradel P 1978 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **11** 2665
Schlachter A S, Bjorkholm P J, Loyd D H, Anderson L W and Haeberli W 1969 *Phys. Rev.* **177** 184
Spiess G, Gillen K T and Saxon R P 1977 *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.* **10** 899
Spiess G, Valance A and Pradel P 1972 *Phys. Rev.* A **6** 746
Stwalley W C, Sze-Cheng Yang, Yin-Kang Hsich, Orth F B and Li K C 1978 *J. Chem. Phys.* **69** 1791
Tam A C and Happer W 1976 *J. Chem. Phys.* **64** 2456
Taylor J B and Langmuir I 1937 *Phys. Rev.* **51** 753
Valance A and El Maddarsi M 1979a *Chem. Phys. Lett.* **63** 297
——1979b *Proc. 11th Int. Conf. on Physics of Electronic and Atomic Collisions* ed K Takayanagi and N Oda (Kyoto: Society for Atomic Collision Research) Abstracts p 518